

Методы изучения свободного объема в полимерах

Ю.П.Ямпольский

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 29, факс (495) 230–2224*

Рассмотрены экспериментальные зондовые (спектроскопия времен аннигиляции позитронов, ЯМР ^{129}Xe и обращенная газовая хроматография) и теоретические (компьютерное моделирование) методы изучения свободного объема полимеров. Приведены различные определения свободного объема и родственных понятий. Обсуждены физические принципы, на которых основаны конкретные зондовые методы, описаны возможности и ограничения каждого из них. Проведено систематическое сравнение размеров элементов свободного объема, найденных разными методами, в полимерах.

Библиография — 175 ссылок.

Оглавление

I. Введение	66
II. Спектроскопия времен аннигиляции позитронов	67
III. Метод ЯМР ^{129}Xe	72
IV. Обращенная газовая хроматография	73
V. Другие методы	75
VI. Молекулярно-динамическое моделирование свободного объема	77
VII. Заключение	81
VIII. Приложение	82

I. Введение

Понятие свободного объема исключительно важно для физикохимии полимеров. Первоначально оно было сформулировано для жидкого состояния,¹ но впоследствии перенесено на аморфные полимеры, находящиеся при температуре как выше, так и ниже температуры стеклования (T_g).^{2–5} Свободный объем полимеров определяет их вязкостные и релаксационные свойства, тепловое расширение, механические свойства (деформацию), скорости взаимной диффузии полимеров и диффузии в них низкомолекулярных частиц (газов и паров). Говоря о свободном объеме в полимерах, следует иметь в виду, что это не просто некоторый физический параметр (хотя, разумеется, возможно его количественное выражение), но и реальный физический объект, характеризующийся средним размером и формой «дырки», т.е. элемента свободного объема (ЭСО), распределением по размерам ЭСО, топологией и связностью (понятия о замкнутой или открытой внутренней пористости). Для стеклообразных полимеров считается, что ЭСО «вморожены» в матрицу полимера, а для каучуков, где, как и в жидкостях, свободный объем имеет флуктуационную природу, важны не только размеры случайно образующихся элементов свобод-

ного объема, но и скорость их перемещения по полимерной матрице.

В ранних феноменологических моделях свободный объем трактовался как абстрактное понятие, не связанное с химической структурой и геометрией образующих его полимерных цепей. Выше T_g в свободном объеме можно выделить «дырочную» компоненту, не требующую затрат энергии на перераспределение (т.е. движение) ЭСО, и компоненту «внедренного» (interstitial) свободного объема, который делается доступным для транспорта благодаря флуктуациям энергии больше kT . Ниже T_g появляется еще одна компонента свободного объема, отвечающая неравновесности термодинамического состояния стеклообразных полимеров.^{4,5}

Важным шагом на пути установления связи свободного объема с физическими свойствами полимеров стало создание аддитивных методов инкрементов (или групповых вкладов), позволяющих учесть влияние химического строения полимеров на их свойства. Эти методы создавались с целью корректной оценки занятого объема полимера, который позволяет рассчитать макроскопический свободный объем на основе ван-дер-ваальсовых радиусов атомов и определенных представлений об упаковке цепей в полимере.^{6–8} В таких подходах вычисляемый свободный объем является свойством исключительно полимера, однако возможна оценка только части свободного объема, «чувствуемого» различными молекулярными зондами.⁹ Эти методы весьма полезны для построения корреляций величины свободного объема с различными параметрами полимеров (например, с коэффициентами диффузии и проницаемости газов), однако их рассмотрение не входит в задачу данного обзора, предметом которого являются методы изучения (прежде всего экспериментальные) свободного объема на микроскопическом (молекулярном) уровне.

Ю.П.Ямпольский. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией мембранного газоразделения ИХХС РАН.

Телефон: (495)955–4210, e-mail: Yampol@ips.ac.ru

Область научных интересов: материаловедение, физикохимия полимеров, мембраны.

Дата поступления 7 февраля 2006 г.

В связи с развитием методов компьютерного моделирования полимеров появилась необходимость ввести более строгие определения локального свободного объема и связанных с ним понятий.^{10, 11} В этих методах полимерные цепи считаются состоящими из жестких атомных сфер с соответствующими ван-дер-ваальсовыми радиусами. Занятый объем (V_{oc}) — суммарный объем полимерных цепей в области, для которой ведется моделирование. Пустой (незанятый) объем определяется как объем, включающий все точки, лежащие вне ван-дер-ваальсовых атомных сфер, образующих полимер. Таким образом, удельный объем полимера (V_{sp}) может быть представлен как сумма занятого и пустого объемов. Поскольку расчет свободного объема чаще всего проводят в связи с анализом диффузии молекул газов, было введено чрезвычайно важное понятие доступного объема (V_{ac}), определяемого как объем, включающий точки, которые могут быть заняты центрами масс молекул пенетрантов без перекрывания ван-дер-ваальсовых объемов их молекул и атомов полимерной цепи. Из этого определения вытекает, что доступный объем — это свойство системы полимер — газ, т.е. в заданном полимере V_{ac} будет существенно различен, например для атомов He и Xe. Отметим, что пустой объем — это свойство только данного полимера. Доступный объем образует кластеры внутри полимера, размер и геометрия которых существенно различаются для разных пенетрантов.

При экспериментальном изучении свободного объема в полимерах широко применяют зондовые методы. Общим для этих методов является то, что в полимер вводят некоторые молекулы — зонды — и следят за их поведением. На основании наблюдений делают выводы о структуре свободного объема. Эти методы различаются природой и размерами выбранных зондов и детальностью получаемой информации. Так, в методе ЯМР ^{129}Xe единственный зонд — атом ^{129}Xe — «обследует» свободный объем в разных полимерах. При использовании метода аннигиляции позитронов (АП) для исследования полимеров зондом служит электрон-позитронная пара — атом позитрония. В методе обращенной газовой хроматографии в качестве зондов выступают ряды структурно родственных соединений.

В данном обзоре рассмотрены принципы, возможности и результаты применения различных зондовых методов изучения свободного объема. Формулы и названия полимеров, упомянутых в тексте, приведены в Приложении.

II. Спектроскопия времен аннигиляции позитронов

Метод аннигиляции позитронов позволяет получить информацию о размерах и распределении по размерам элементов свободного объема, их концентрации, а также о влиянии на свободный объем таких факторов, как температура, давление, механические деформации и фазовый состав полимеров.^{12–15} С помощью этого метода можно проследить за изменениями свободного объема в процессе физического старения полимеров, в результате сорбции и набухания, в ходе сшивки. Параметры спектров времен аннигиляции позитронов сильно зависят от строения полимеров, но мало зависят от молекулярной массы,¹⁶ что облегчает сравнение разных полимеров. Кроме того, эти параметры сравнительно хорошо воспроизводятся при исследовании разных образцов полимеров и, судя по данным межлабораторных измерений, в опытах со стандартными образцами.¹⁷

Метод АП основан на измерении времен жизни позитронов в веществе. В полимере позитроны могут существовать как в свободном (e^+), так и в связанном состоянии. Последнее представлено водородоподобным атомом позитрония, т.е. электрон-позитронной парой (Ps или e^-e^+). Синглетное состояние этой частицы p -Ps имеет антипараллельные спины

и короткое время жизни (0.125 нс в вакууме), тогда как триплетное состояние (o -Ps) с параллельными спинами имеет существенно большее время жизни (142 нс в вакууме). Считается, что долгоживущая частица o -Ps попадает в область с пониженной электронной плотностью, т.е. в ЭСО.^{18–20} В результате перекрывания волновых функций o -Ps и электронов атомных групп, образующих стенки ЭСО, времена жизни o -Ps сильно укорачиваются по сравнению с аннигиляцией в вакууме и обычно составляют от 1.5 до 4.0 нс. Наблюдаемые времена жизни зависят от размеров ЭСО: чем больше ЭСО, тем дольше время жизни позитрона в полимере. Спектр времен жизни — это набор экспериментальных характерных времен τ_i (нс) и соответствующих статистических весов или интенсивностей I_i (%). Предполагается, что интенсивность позитрониевой компоненты зависит от концентрации ЭСО, хотя на интенсивность влияют и другие факторы.

Источником позитронов обычно служит изотоп ^{22}Na , имеющий период полураспада 2.6 года. Образующиеся позитроны имеют энергию в пределах от нуля до 0.540 МэВ с максимумом распределения при ~ 0.2 МэВ и длину пробега в обычных полимерах ~ 1 мм. В веществе позитроны быстро (за ~ 10 пс) термализуются, и все последующие процессы протекают с участием частиц с тепловыми энергиями.

Экспериментальная установка для измерения времен аннигиляции позитронов, приведенная на рис. 1, включает источник позитронов, помещенный между двумя образцами исследуемого полимера (в виде пластины, стопки пленок или порошка). Времена жизни измеряются электронной системой, работающей по принципу преобразования интервалов времени в амплитуду электрических импульсов. Схема регистрирует время между двумя событиями — появлением первичных γ -квантов от источника и квантов, сопровождающих аннигиляцию позитронов. После регистрации 10^5 – 10^7 таких событий (т.е. зарегистрированных фотоумножителем γ -квантов) строят экспериментальную кривую распределения времен жизни позитронов $y(t)$, показывающую число событий y в зависимости от измеренного времени t (рис. 2).

Первичные экспериментальные зависимости $y(t)$ могут интерпретироваться в рамках анализа, основанного на дискретной или непрерывной модели. В первом случае кривую $y(t)$ представляют в виде суммы нескольких экспонент типа

$$I_i \lambda_i \exp(-\lambda_i t), \quad (1)$$

где I_i — интенсивность (в %), $\lambda_i = 1/\tau_i$ (в нс^{-1}) — скорость аннигиляции. Число экспонент n задается произвольно, но так, чтобы обеспечить наименьшее отклонение от экспериментальной кривой $y(t)$. Традиционно предполагают, что $n = 3$, хотя для многих полимеров, изученных в последние годы, $n > 3$. Первые две компоненты τ_1 и τ_2 спектра (времена ~ 0.1 – 0.2 и ~ 0.3 – 0.5 нс) обусловлены аннигиляцией p -Ps и свободных e^+ , они не имеют отношения к зондированию

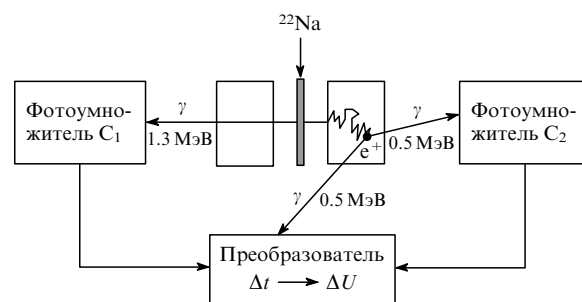


Рис. 1. Схема установки для измерения спектра времен аннигиляции позитронов.

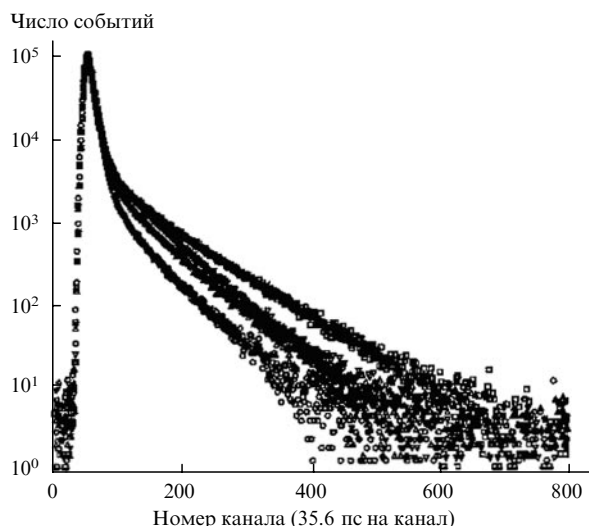


Рис. 2. Типичное экспериментальное распределение времен аннигиляции позитронов для различных полиимидов.²¹

свободного объема в полимерах. В то же время «долгоживущие» компоненты τ_i ($i = 3$ или 4) обусловлены аннигиляцией o -Ps, локализованного в ЭСО, и именно на их анализе основано применение АП как зондового метода. При дискретном анализе первичных данных используют различные программы, например RATFIT.²² При непрерывном анализе данных с помощью программы CONTIN^{23, 24} или MELT²⁵ получают плотность вероятности аннигиляции позитронов с данным временем жизни в полимере. При этом число компонент спектра времен подбирается автоматически.

Предложено^{19, 20} полуэмпирическое выражение, связывающее время жизни o -Ps (τ_3) со средним размером радиуса (R_3) сферического ЭСО в полимере (формула Тао–Элдрупа)

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{R_3}{R_0} \right) + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R_3}{R_0} \right) \right]^{-1}, \quad (2)$$

где $R_0 = R_3 + \Delta R$ (подгоночный параметр $\Delta R = 1.66 \text{ \AA}$ получен из анализа данных для сред с известным размером «дырок», в том числе цеолитов). Как видно из рис. 3, радиусы ЭСО почти линейно возрастают с увеличением τ_3 .

Аналогичное уравнение применяют в случае нескольких времен жизни o -Ps. В предположении сферической геометрии по известному радиусу находят объем ЭСО (v_f) или распределение по объемам

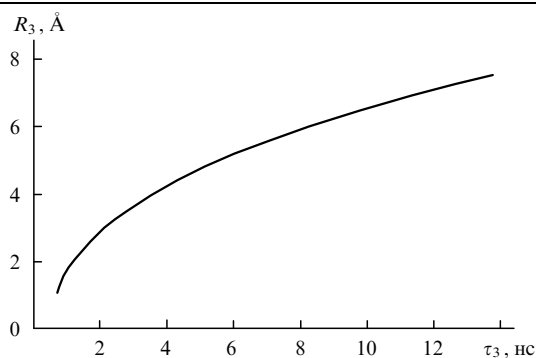


Рис. 3. Связь времени жизни позитрония и среднего радиуса ЭСО в полимерах согласно формуле Тао–Элдрупа.

Таблица 1. Коэффициенты газопроницаемости (P_{O_2}) и размеры ЭСО в стеклообразных полимерах.

Полимер	P_{O_2} , Баррер ^a	R_3 , Å	v_{f3} , Å ³	R_4 , Å	v_{f4} , Å ³	Ссыл- ки
Сополиэфир Vectra	0.0005	2.1	39	—	—	30
ПММА	0.09	2.6	74	—	—	31
ПС	2.9	2.9	102	—	—	32
ПК	1.6	2.94	106	—	—	33
Полиимиды						
6FDA-ODA	2.4	3.19	136	—	—	34
6FDA-BAAF	14.2	3.62	198	—	—	34
ПВТМС	44	3.21	138	4.35	345	35
ПТМСС	56	2.71	83	3.74	219	35
ППСДФА	230	3.83	235	6.38	1088	35
AF2400	1140	2.68	81	5.95	882	35
ПТМСП	7700	3.41	166	6.81	1323	35

^a 1 Баррер = $10^{-10} \text{ см}^3 (\text{н.у.}) \cdot \text{см} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot (\text{см рт. ст.})^{-1}$; это поток газа в 1 см^3 при нормальных условиях через площадь поверхности 1 см^2 мембраны толщиной 1 см в течение 1 с при перепаде давления 1 см рт. ст.

$$v_f = \frac{4\pi}{3} R_3^3$$

Предположение о сферической геометрии ЭСО в случае полимеров, вероятно, не совсем корректно (см. ниже раздел VI). В литературе рассмотрены также цилиндрическая и эллипсоидальная формы ЭСО и приведены соответствующие формулы для расчета их объемов по измеренным временам жизни o -Ps.^{26–29} Однако в большинстве работ по зондированию свободного объема в полимерах использована формула Тао–Элдрупа.

О том, как варьируется свободный объем в полимерах, можно судить по данным, представленным в табл. 1. Приведенные полимеры расположены приблизительно в порядке возрастания газопроницаемости и радиуса R_3 . В барьерных материалах (например, в сополиэфире Vectra) наблюдается минимальный размер ЭСО. По мере роста газопроницаемости времена жизни o -Ps и размер ЭСО увеличиваются. Установлено (см., например,³³), что в обычных стеклообразных полимерах распределение по размерам ЭСО имеет мономодальный характер (т.е. спектр времен жизни содержит единственное для o -Ps время τ_3), а распределение времен жизни может быть представлено пиками гауссовой формы при анализе с использованием программы CONTIN. Однако, начиная с определенных величин свободного объема и газопроницаемости, при статистической обработке спектров проявляется бимодальное распределение времен жизни и размеров ЭСО (рис. 4). Так, в спектре ПВТМС (и некоторых сравнительно проницаемых полиимидов³⁶) долгоживущая компонента обнаруживает «плечо» или наложение двух гауссовых пиков, тогда как для полимеров с еще большей проницаемостью появляются два времени жизни o -Ps — τ_3 и τ_4 (см. рис. 4). Максимумы кривых при обработке программой CONTIN совпадают с временами жизни, найденными при дискретной обработке первичных данных. Бимодальное (или даже полимодальное) распределение по размерам ЭСО было установлено в многочисленных исследованиях высокопроницаемых полимеров.^{37–42} Отметим, что средние размеры ЭСО и распределения по размерам, найденные методом АП, согласуются с данными других зондовых методов и с результатами молекулярно-динамического моделирования (МДМ) свободного объема полимеров (см. разделы IV, VI).

Еще большие размеры элементов свободного объема были обнаружены в полимерных сорбентах и органических

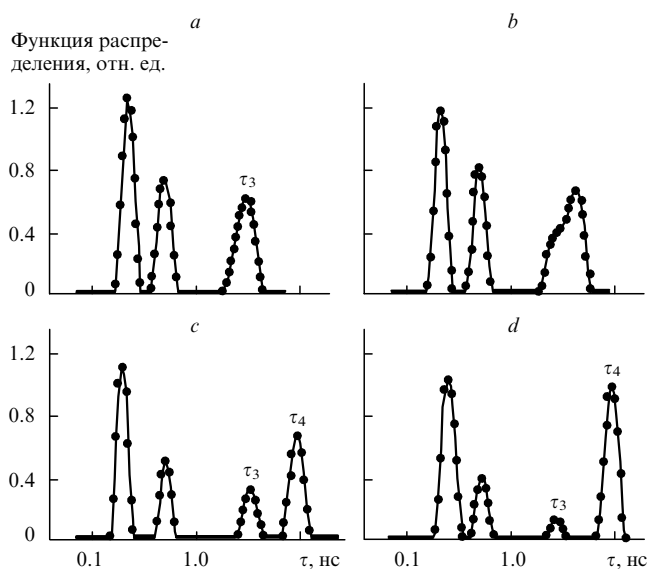


Рис. 4. Распределения времен жизни позитронов, полученные с помощью программы CONTIN, для стеклообразных полимеров с возрастающим свободным объемом.³⁵ Полимер: *a* — ПФПДМСС, *b* — ПВТМС, *c* — ППСВПА, *d* — ПТМСР.

кластерах. Так, по данным метода АП, в сверхсшитых полистирольных сорбентах существуют полости с радиусом 14 Å, на долю которых приходится ~20% от общего числа элементов свободного объема в материале.^{43,44} В кластере, полученном при взаимодействии терефталевой кислоты, нитрата хрома, фтористого водорода и воды, поры имеют диаметр ~3 нм, а удельная поверхность вещества составляет 5900 м²·г⁻¹ (см.⁴⁵). Это заметно больше максимального значения удельной поверхности в цеолитах. Еще большие кубические полости (объемом ~8000 Å³) были идентифицированы в решетке кристаллов фталоцианинового макроцикла.⁴⁶ Подобные полости, по-видимому, образуют открытую систему пор, что важно, в частности, для процессов разделения в мембранах.

Таким образом, метод АП дает микроскопическое описание свободного объема в терминах средних радиусов ЭСО и соответствующих объемов v_f . Чтобы связать эти величины с макроскопическими параметрами полимеров, необходимо узнать средние концентрации элементов свободного объема N (см⁻³), после чего можно оценить долю свободного объема (Fractional Free Volume (FFV)) как произведение $v_f N$. Для этого предложен ряд подходов.

В соответствии с наиболее простыми ранними моделями,^{32,47,48} интенсивность I_3 принимается пропорциональной N . Тогда, если коэффициент пропорциональности A известен из независимых данных, концентрация N может быть оценена как

$$N = AI_3,$$

следовательно,

$$\text{FFV} = AI_3 v_f.$$

Однако более корректное рассмотрение показало, что интенсивность I_3 зависит также от вероятности образования *o*-Ps, скорости захвата *o*-Ps в ЭСО и от «тушения» позитрония под действием полярных групп (например, групп С=О в имидазольных циклах полиимидов).³⁵ Вследствие этого в настоящее время время подобный подход не применяют. Предложено несколько более надежных методов определения N .

1. Температурные зависимости τ_3 и объема ЭСО очень напоминают классические dilatометрические кривые для полимеров, т.е. зависимости удельного объема от температуры, определяющие коэффициенты объемного расширения полимеров. Однако имеется существенное количественное различие между этими зависимостями: коэффициенты термического расширения полимера (т.е. его удельного объема) ниже и выше T_g (α_g , α_r) имеют порядок 10^{-4} К⁻¹, тогда как наблюдаемые коэффициенты термического расширения свободного объема (α_{hg} , α_{hr}) на порядок больше. Естественное объяснение этому следующее: значения α_g и α_r отражают термическое расширение как ЭСО, так и более плотной матрицы (стенок, окружающих ЭСО). Сравнивая температурные зависимости удельного объема V_{sp} и τ_3 (или v_f), можно подобрать такие значения N , которые обеспечат выполнение обеих зависимостей, т.е. можно определить N .^{49–52} Этот подход был систематически использован в последние годы для оценки N в различных аморфных полимерах.^{49,53,54} Показано, что концентрации N в большинстве случаев слабо зависят от химического строения полимеров, их значения лежат в пределах $(2–8) \cdot 10^{20}$ см⁻³ при T_g и сравнительно слабо зависят от температуры.

2. Значение N можно также определить, основываясь на изменениях спектров времен жизни при АП в ходе сорбции газов в полимерах. Время τ_3 уменьшается в результате сорбции газов. Это можно интерпретировать как следствие избирательной сорбции в ЭСО различного размера. Так как для разных условий сорбционного эксперимента известно количество молекул газа, входящих в полимер, Кирхгейм с соавт.,⁵⁵ постулируя разные распределения по размерам ЭСО, оценил значения N , которые согласуются с зависимостями $\tau_3(p)$ и $I_3(p)$, где p — давление. Найденные для поликарбоната и тетраметилполикарбоната значения N , равные $(2–4) \cdot 10^{21}$ см⁻³, представляются, однако, завышенными. Действительно, они отвечают доле свободного объема 30–100% в этих полимерах. Объем полимера, приходящийся на один ЭСО, согласно такой оценке, должен составлять 200 Å³, что отвечает кубу с ребром ~6 Å. С учетом среднего диаметра ЭСО это означает, что соседние ЭСО должны почти касаться друг друга, что указывает на открытую пористость, которая не имеет места в данных полимерах. Аналогичная попытка оценить N по результатам сорбции дала более реалистическое значение $4 \cdot 10^{20}$ см⁻³ для трех поликарбонатов.⁵⁶

3. Еще один подход для оценки N основан на детальном анализе кинетики образования и аннигиляции *o*-Ps в полимерах.^{57,58} Согласно этому подходу, только часть позитронов, образующих *o*-Ps, дает вклад в долгоживущую компоненту спектра. Поэтому интенсивности I_3 и I_4 должны зависеть не только от N , но и от вероятности захвата *o*-Ps в ЭСО. Скорость захвата описывается уравнением

$$v_i' = 4\pi D_{Ps} R_i N_i \quad (i = 3, 4), \quad (3)$$

где D_{Ps} — коэффициент диффузии нелокализованного *o*-Ps, N_i — концентрация ловушек (ЭСО) определенного типа с радиусами R_i .

Чтобы определить N_i , необходимо знать D_{Ps} из независимых данных. Для этой величины в литературе приведены такие оценки: $(0.5–15) \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹ (см.³¹). Значение $D_{Ps} = 1.3 \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹, полученное для полиимидов,⁴⁹ возможно, наиболее достоверно, так как согласуется с результатами определения N по температурной зависимости τ_i ниже и выше T_g . Разумеется, необходимо знать, в какой мере D_{Ps} варьируется в различных веществах. Анализ зависимостей $D(d^2)$ (D — коэффициент диффузии молекул с газокинетическим диаметром d в пределах от 2.5 до 4 Å) для разных полимеров, показал, что экстраполяция к размеру *o*-Ps

($\sim 1 \text{ \AA}$) дает коэффициенты диффузии в сравнительно узком диапазоне одного десятичного порядка для различных полимеров.

Для частично кристаллических полимеров концентрация N может быть оценена по данным о плотности в ряду полимеров с различной степенью кристалличности.⁵⁹ Полагая удельный объем кристаллической фазы равным занятому объему, можно оценить долю удельного объема аморфной фазы h . Тогда N определяется так

$$N = \frac{h}{v_h}, \quad (4)$$

где v_h — средний объем ЭСО по данным метода АП.

Наконец, для полимерных сорбентов и некоторых высокопроницаемых полимеров с открытой пористостью значения N могут быть оценены из совместного рассмотрения аннигиляционных параметров и распределения по размерам пор, полученного методом Брунауэра–Эммета–Теллера.⁴³

Косвенно значение N можно оценить на основе среднего размера ЭСО в полимерах. Средний объем полимерной матрицы, приходящийся на один ЭСО в полимере, должен быть существенно больше, чем объем ЭСО. Если принять удельный объем полимера $\sim 1 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ и предположить, что N составляет $\sim 10^{20} \text{ г}^{-1}$ (или $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$), получим объем, приходящийся на один элемент свободного объема, $v = 10^4 - 10^3 \text{ \AA}^3$. Это соответствует кубу с ребром $20 - 10 \text{ \AA}$. С учетом того что средний диаметр ЭСО в полимерах составляет $\sim 5 - 13 \text{ \AA}$, можно заключить, что среднее расстояние (k) между соседними ЭСО будет в пределах от 5 до $10 \text{ \AA}$. В случае существенно меньших значений k закономерности транспорта газов в полимерах будут близки к тем, что наблюдаются в пористых средах, а это противоречит большинству экспериментальных данных. При $N > 10^{21} \text{ см}^{-3}$ значения k должны быть отрицательными. Отметим также, что найденные значения k хорошо согласуются с длинами диффузионных скачков молекул газов в полимерах, оцененными на основе модели Мирса.⁶⁰ Результаты определения N различными методами для разных полимеров представлены в табл. 2.

Таким образом, с помощью метода АП установлен фундаментальный результат: во всех полимерах концентрация ЭСО лежит в достаточно узких пределах — от 10^{20} до 10^{21} см^{-3} .

1. Свободный объем в тонких пленках и на поверхности твердых тел

Традиционный метод АП направлен на изучение свободного объема внутри полимерной матрицы. Однако существует множество объектов, для которых важны не объемные, а

поверхностные свойства полимеров (свободные тонкие полимерные пленки (мембраны), покрытия на поверхности различных материалов и т.д.). Известно, что такие свойства поверхностных слоев полимеров, как температура стеклования,^{63,64} плотность,^{65,66} подвижность цепей и некоторые другие,⁶⁷ могут сильно отличаться внутри полимерной матрицы и на границах раздела фаз.

Используемые в традиционном методе АП позитроны со средней энергией 200 кэВ имеют тормозной путь $\sim 1 \text{ мм}$. Это значение на много порядков величины больше, чем характеристическая толщина поверхностных слоев, поэтому времена жизни позитронов в подобных экспериментах несут информацию о свободном объеме в матрице. Для изучения свободного объема в приповерхностных слоях необходимо, чтобы энергия пучка позитронов была существенно ниже указанного значения (позитроны не должны проникать в глубь объема образца и аннигилировать в приповерхностных слоях). С развитием техники монохроматических позитронных пучков малой энергии⁶⁸ с существенно меньшей ($0.2 - 20 \text{ кэВ}$) контролируемой энергией позитронов появилась возможность зондирования свободного объема в тонких слоях полимера (порядка нескольких нанометров) и построения профиля свободного объема в них.

Наиболее подробно изучены поверхностные слои на границе раздела полимер–вакуум,^{69,70} менее подробно — на границе раздела полимер–полимер.⁷¹ При снижении энергии позитронов для различных стеклообразных полимеров (эпоксидного сополимера, полистирола, поли(метилметакрилата)) было отмечено возрастание времени жизни $o\text{-Ps}$ (τ_3) по сравнению со значениями, регистрируемыми в традиционном методе АП с большей глубиной проникновения позитронов.^{69,70,72,73} С учетом формулы Тао–Элдрупа можно считать, что это указывает на увеличение размеров ЭСО в приповерхностных слоях. С использованием профиля плотностей показано,⁷¹ что вблизи границы раздела существует слой с переменной плотностью толщиной $30 - 40 \text{ \AA}$, в котором собственно и наблюдается увеличение размеров элементов свободного объема. Вблизи от поверхности раздела полимер–вакуум наблюдается уширение распределения по размерам ЭСО.⁷⁰ Неожиданный результат получен для полистирола: интерпретация^{71,72} измерений показала бимодальное распределение времен жизни Ps , причем значения τ_4 лежат в интервале от 8 до 14 нс ; эти значения соответствуют размерам ЭСО в пределах от 5.7 до $6.2 \text{ \AA}$, что существенно больше размера ЭСО в матрице полистирола. Однако не исключено, что данный результат является артефактом (вследствие наложения процессов аннигиляции в вакууме, где время жизни Ps гораздо длительнее).

Следует отметить еще одно обстоятельство, не нашедшее пока удовлетворительного объяснения. Наряду с существованием очень тонкого (несколько десятков ангстрем) приповерхностного слоя, в котором с удалением от границы раздела плотность возрастает, существует гораздо более толстый (несколько микронетров) слой, в котором плотность снижается с удалением от границы поверхности раздела. На это указывают данные об изменении плотности стеклообразных полимеров и коэффициентов диффузии в них газов.^{65,66} Вероятно, необходимы дальнейшие исследования, чтобы согласовать между собой эти данные.

2. Влияние химической структуры на свободный объем полимеров

Анализ результатов многочисленных исследований методом АП показал, что величина свободного объема полимеров очень чувствительна к химическому строению мономерного звена. Именно поэтому от строения полимеров зависят такие

Таблица 2. Концентрации ЭСО в разных полимерах по данным метода АП.

Полимер	$N \cdot 10^{-20}, \text{ см}^{-3}$	Ссылки
ПЭ	6–8	59
Полиолефины	5	61
СПЛ Э-ВА	6, 7	62
Каучуки	2–6	52
ПВХ (пластифицированный)	8	54
ПК	40	55
	6–11	50
	4	56
ПВТМС, ПТМСП, AF2400, AF1600, ПТМСС и др.	6–15	35, 49
Полиэфиримиды	4–8	49

Таблица 3. Влияние структуры полимера на времена жизни τ_3 и радиусы ЭСО.

Полимер	τ_3 , нс	R_3 , Å	Ссылки
Полинонборнен	2.15	2.9	74
Полинонборнен с заместителем $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	2.70	3.4	75
6FDA-Полиимиды с разным числом метильных групп (n) в фенилен-диаминовом остатке			76
$n = 0$ (6FDA-PDA)	2.57	3.3	76
$n = 1$ (6FDA-1)	2.80	3.5	76
$n = 2$ (6FDA-2)	3.15	3.7	76
$n = 3$ (6FDA-P14)	3.63	4.0	76
$n = 4$ (6FDA-P13)	3.94	4.2	76
Поликарбонат	2.1	2.9	33
Тетраметилполикарбонат	2.4	3.2	33

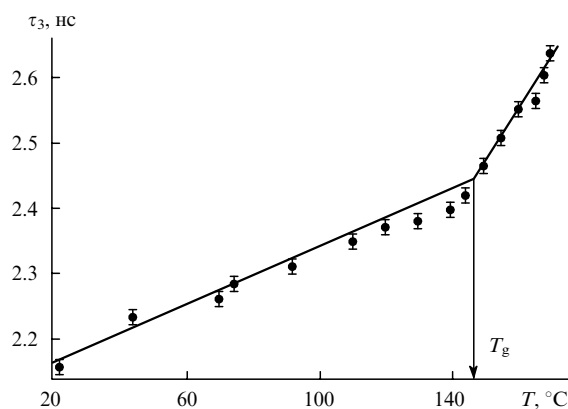
их параметры, как коэффициенты проницаемости и диффузии газов (табл. 3).

Эффективным способом увеличения свободного объема полимера является введение в основную цепь объемных заместителей, прежде всего групп $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (см. в табл. 3 пример двух представителей класса метатезисных полинонборненов). Введение других заместителей, например метильной группы, в ароматические ядра основной цепи также приводит к систематическому увеличению времен жизни Ps и размеров ЭСО (в табл. 3 это прослеживается на данных для полиимидов и поликарбонатов).

3. Влияние температуры

О температурных зависимостях времен жизни Ps упоминалось выше в связи с вопросом оценки концентрации ЭСО в полимерах. Многочисленные исследования (см., например, ^{33, 47, 52–54, 77, 78}) показали, что значения τ_3 линейно возрастают в области стеклообразного состояния, однако эта зависимость претерпевает излом вблизи T_g , и при дальнейшем повышении температуры в высокоэластической области продолжается линейный рост τ_3 , но угол наклона прямой к оси абсцисс возрастает. В качестве примера на рис. 5 приведена подобная температурная зависимость. Коэффициент термического расширения ЭСО ниже температуры стеклования для большинства полимеров равен $1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; выше T_g этот коэффициент составляет в среднем $(2–10) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (см. ^{52, 53, 77}).

Интересно, что некоторые полимеры составляют исключение. Так, ПТМСП — полимер с наиболее крупными ЭСО и

**Рис. 5.** Температурная зависимость времени жизни позитрония τ_3 в поликарбонате.⁷⁸

рекордно высокой газопроницаемостью — обнаруживает независимость времен τ_3 и τ_4 от температуры.³⁹ Возможно, в этом полимере вследствие аномально больших размеров ЭСО влияние температуры на мелкошаштабные движения групп в стенках ЭСО (которые должны определять температурные зависимости τ_3 в обычных стеклообразных полимерах) менее заметны. Для обоснования такой точки зрения нужны дополнительные измерения зависимостей $\tau_i(T)$ для других полимеров с большими свободными объемами.

4. Влияние давления

Под действием высокого давления в полимерных телах может существенно изменяться наноструктура свободного объема — средний радиус ЭСО и распределение по размерам. Эти изменения хорошо «чувствует» метод АП. Так, показано,⁷⁹ что средний радиус ЭСО в полиэпоксиде снижается с 2.5 до 0.73 Å с увеличением давления от 0 до 14 кбар; одновременно распределение по размерам ЭСО становится более узким. Влияние высокого давления на полимер обнаруживается и в виде последствия — времена жизни τ_3 и соответствующие размеры ЭСО уменьшаются и после декомпрессии.^{48, 80, 81}

5. Механические эффекты

С помощью метода АП можно также зондировать изменения свободного объема (размеров полостей и их концентрации), произошедшие в результате деформации полимерных тел. Однако, поскольку при ориентации полимерных пленок могут происходить кристаллизация, изменения надмолекулярной структуры и геометрии ЭСО, интерпретация данных не всегда однозначна. Если при деформации аморфных полимеров (например, поликарбоната⁷⁸) при комнатной температуре не происходит кристаллизации при малых относительных удлинениях (до 2%, т.е. в области квазиэластической деформации), то время τ_3 линейно возрастает с относительным удлинением, что свидетельствует об увеличении ЭСО. В то же время двусонная ориентация полиэтилентерефталата, полиэтиленнафтената и их сополимеров при температурах выше температуры стеклования приводит к очень слабым изменениям τ_3 и I_3 и значительным изменениям коэффициентов проницаемости и диффузии газов. Это указывает на преобладающее влияние морфологии образцов (удлинение «диффузионных путей»)⁸². Гораздо более сильные изменения параметров аннигиляции наблюдали при больших относительных удлинениях Δl при деформации частично кристаллических полимеров (на примере полиэтилена).⁸³ С ростом Δl время жизни Ps, отвечающее локальному свободному объему в аморфной фазе (τ), вначале уменьшается, а затем (при больших Δl) остается постоянным. Высказано предположение, что эти изменения τ отражают изменение формы ЭСО от примерно сферической (в недеформированном образце) до эллипсоидальной в полимере, подвергнутом вытяжке. Другие примеры аннигиляционного изучения механических эффектов в полимерах можно найти в обзоре¹⁵.

Одна из первых попыток изучить с помощью метода АП явления, сопровождающие деформацию полимеров, предпринята в работе⁸⁴. К сожалению, в качестве объекта исследования был выбран полиимид пиромеллитового диангирида и n -гидроксифенилендиамина, известного также как полиимид каптон. В этой и многочисленных последующих работах (см., например, ^{31, 85, 86}) показано, что спектр времен жизни для данного полимера содержит не три, а только одну, сравнительно короткоживущую, компоненту (время жизни 0.3–0.4 нс). Кстати, эта особенность полиимида каптон позволяет использовать его в качестве компонента источника позитронов, так как пленки каптона не искажают времена

жизни Ps исследуемого образца. Очевидно, это связано с тем, что при высокой концентрации имидазольных циклов в данном полимере происходит интенсивное ингибирование образования Ps за счет захвата позитронов карбонильными группами циклов. В результате аннигиляция осуществляется преимущественно с участием свободных позитронов и протекает не в ЭСО, а в относительно плотно упакованных областях полимера. Отсутствие долгоживущей компоненты (т.е. $I_3 = 0$) еще раз показывает, что величина I_3 не может служить мерой концентрации ЭСО, так как она зависит от выхода Ps. Действительно, если бы это было не так, то свободный объем в каптоне отсутствовал бы, между тем коэффициенты диффузии газов в этом полимере имеют значения примерно такие же, как и в других полимерах (например, $D_{O_2} = 0.29 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ согласно⁸⁷). Отметим также, что отсутствие компоненты τ_3 может быть вызвано и снижением концентрации ЭСО, обусловленным, как показано для олигоэфиракрилатов,⁸⁸ возрастанием концентрации сшивок.

III. Метод ЯМР ^{129}Xe

Химический сдвиг в спектрах ЯМР ядер ^{129}Xe очень чувствителен к свободному объему в среде, где сорбирован газообразный ксенон. Качественно, чем больше размер ЭСО, тем меньше химический сдвиг ^{129}Xe по отношению к химическому сдвигу, характерному для газовой фазы. По этому показателю полимеры мало отличаются от других конденсированных сред: большие химические сдвиги наблюдаются, например, в средах с повышенными коэффициентами преломления (с высокой рефракцией). В связи с этим можно говорить, что атом ксенона внутри ЭСО находится в локальной среде с низкой рефракцией и характеризуется меньшим химическим сдвигом.⁸⁹

Отметим, что химический сдвиг ^{129}Xe чувствителен к структурным и морфологическим особенностям частично кристаллических и сшитых полимеров, полимерных смесей, блок-сополимеров, он изменяется вблизи температуры стеклования.^{90–97}

Согласно Фрессару с соавт.,^{98,99} изучавшему сорбцию ксенона в различных цеолитах, химический сдвиг в спектре ЯМР атома ^{129}Xe , сорбированного в нанопористой среде в отсутствие парамагнитных частиц или примесей, создающих сильное локальное электрическое поле (например, катионов), может быть представлен так:

$$\delta_{\Sigma} = \delta_0 + \delta + \delta_{\text{Xe}/\text{Xe}}, \quad (5)$$

где δ_0 — константа; δ — химический сдвиг, связанный со столкновениями со стенками ЭСО; $\delta_{\text{Xe}/\text{Xe}}$ — химический сдвиг, обусловленный столкновениями атомов ксенона в газовой фазе; ρ — плотность газовой фазы. Следовательно, после экстраполяции к нулевому давлению газообразного ксенона разность

$$\delta = \delta_{\Sigma} - \delta_0$$

будет характеризовать только столкновения со стенками внутри ЭСО. На основании анализа данных для цеолитов предложено⁹⁸ эмпирическое соотношение для химического сдвига, измеряемого в эксперименте,

$$\delta = \frac{499.1}{2.054 + \lambda}, \quad (6)$$

где λ (в Å) — средняя длина пробега атома ксенона внутри ЭСО. Таким образом, сразу отметим, что метод применим для изучения только ЭСО с размерами больше размера атома ксенона. Постулируя разную геометрию ЭСО, по величине λ можно оценить диаметр либо сферической по-

лости (D_{sp}), либо цилиндрического ЭСО (D_c), длина которого много больше диаметра,

$$\lambda = \frac{D_{\text{sp}}}{2} - 2.2, \quad (7)$$

$$\lambda = D_c - 4.4. \quad (8)$$

Свободные члены в формулах (7) и (8) — соответственно принимаемые радиус и диаметр атома ксенона. Такой подход основан на том, что на основе рентгенографических данных для цеолитов можно определить размеры кристаллических ячеек,¹⁰⁰ а в литературе можно найти характеристики ксенона. Если уравнения (6)–(8) обобщить на другие нанопористые системы (в частности, полимеры), то можно оценить размеры ЭСО в них. Однако отметим, что имеется ряд осложняющих обстоятельств, одно из которых связано с существенным разбросом значений размера атома ксенона, найденных разными методами (подробнее см. ниже).

На основании измерений химического сдвига ^{129}Xe , сорбированного разными полимерами, установлены размеры ЭСО. Измерения методом ЯМР проведены при низких давлениях или использована экстраполяция к низким давлениям. Данные, полученные методом ЯМР ^{129}Xe (в приближении сферических и цилиндрических ЭСО), представлены в табл. 4. Для сравнения приведены также результаты других зондовых методов для разных полимеров. Анализ этих данных позволяет сделать ряд общих заключений.

Прежде всего, химический сдвиг ^{129}Xe можно рассматривать как характерное свойство полимера — об этом свидетельствует совпадение химических сдвигов для полимеров, изученных разными авторами (например, для ПЭ и ПС).

Полимеры, исследованные к настоящему времени, могут быть разбиты на две группы. Полимеры с относительно низким свободным объемом и сравнительно низкой газопроницаемостью характеризуются химическими сдвигами δ в пределах 200–214 м.д. Эти значения соответствуют радиусам ЭСО в пределах 2.5–2.9 Å, что неплохо согласуется с данными метода АП (см. табл. 4). Существенно меньшие значения δ наблюдаются для высокопроницаемых перфторированных полимеров, исследованных в работе¹⁰¹. Поскольку малые значения δ отвечают большому радиусу ЭСО, это было интерпретировано как подтверждение большей проницаемости таких полимеров. Однако, вероятно, существуют и другие факторы, влияющие на химический сдвиг. Об этом свидетельствуют значения δ , измеренные для ПТМСП — полимера с наибольшим свободным объемом и рекордно высокой газопроницаемостью.^{89,104} Для перфторированных полимеров характерны сравнительно низкие коэффициенты преломления n_D , равные ~1.3, что соответствует молекулярной рефракции

$$R_m = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} = 0.187,$$

тогда как для обычных полимеров (например, ПС, ПК, ПЭМА) значения n_D составляют 1.5–1.7 (молекулярная рефракция ~0.3–0.4).¹¹⁰ Можно предположить, что при столкновениях со стенками ЭСО в перфторированных полимерах ядра ^{129}Xe попадают в область с пониженной рефракцией, т.е. меньшая поляризуемость связей в этих материалах приводит к меньшим возмущениям на ядрах ^{129}Xe (см.⁸⁹). С учетом сказанного, значения радиусов ЭСО, вычисленные по формулам (6)–(8) и приведенные в табл. 4, вероятно, несколько завышены. Такой гипотезе не противоречат данные методов АП и обращенной газовой хроматографии (ОГХ), также представленные в табл. 4. Несколько выпадает из общей картины ПТМСП: размеры ЭСО, оцененные для

Таблица 4. Значения радиусов сферического (R_{sp}) и цилиндрического (R_c) ЭСО (Å) по данным разных методов.

Полимер	δ , м.д.	λ , Å	ЯМР ^{129}Xe			АП			ОГХ	
			R_{sp}	R_c	ссылки	R_{sp}	R_c	ссылки	R_{sp}	ссылки
AF2400	63.3	5.83	8.04	5.12	101	5.95	6.33	36	6.4	102
AF1600	76.7	4.46	6.66	4.43	101	4.89	5.43	36	5.8	103
AD 80X	83.6	3.92	6.12	4.16	101	—	—	—	—	—
AD 60X	85.3	3.80	6.00	4.10	101	—	—	—	—	—
ПТФЭ	90	3.49	5.69	3.94	26	4.2	4.9	26	—	—
ПТМСП	148	1.32	3.52	2.9	89	6.8	6.5	36	—	—
	178	0.75	3.0	2.6	104	—	—	—	—	—
ПФО	180	0.72	2.92	2.56	26	3.4	4.2	26	3.4	105
	185	0.64	2.84	2.52	106	—	—	—	—	—
	188	0.60	2.80	2.50	107	—	—	—	—	—
ПЭНП	203	0.40	2.60	2.40	26	3.3	4.1	26	—	—
	200	0.44	2.64	2.42	90	—	—	—	—	—
	200	0.44	2.64	2.42	97	—	—	—	—	—
ПК	214	0.28	2.48	2.34	26	2.9	3.8	26	—	—
	212	0.30	2.50	2.35	90	—	—	—	—	—
ПС	210	0.32	2.52	2.36	108	2.88	3.76	33	—	—
ПЭМА	203	0.40	2.60	2.40	97	3.0	3.9	109	—	—

этого полимера, не только противоречат данным для других полимеров, но и не согласуются с результатами метода АП. Возможно, ошибки при оценке размеров по формулам (7), (8) обусловлены сложной геометрией свободного объема в ПТМСП.¹¹¹

Вторая проблема связана с неопределенностью атомных размеров ксенона, используемых при оценке величины ЭСО. Разные методы определения атомного диаметра (d) ксенона (с использованием вязкости газа, второго вириального коэффициента, потенциалов межмолекулярных взаимодействий, плотностей жидкости и кристалла) дают значения в пределах от 3.2 до 4.6 Å (довольно полная сводка соответствующих значений, полученных до 1990 г., приведена в работе¹¹²). Традиционно принимают $d = 4.4$ Å — значение, приведенное в книге Брека,¹⁰⁰ которое найдено с учетом ван-дер-ваальсовых радиусов по Полингу. Однако в ней же дано и меньшее значение (3.96 Å), полученное с учетом потенциала Леннарда-Джонса для межмолекулярных взаимодействий. Данные, представленные в табл. 5, иллюстрируют влияние выбора величины d на вычисляемые значения радиуса сферического

Таблица 5. Значения атомного диаметра ксенона и радиусов ЭСО, полученных разными методами.

δ , м.д.	λ , Å	d , Å	R_{sp} , Å		МДМ, Å (см. ^a)	Ссыл- ки
				ЯМР ¹²⁹ Xe	АП	
Полимер ПТМСП						
148	1.32	3.2	2.9		6.8	2–10
		3.96	3.3			
		4.4	3.5			
178	0.75	3.2	2.4		—	—
		3.96	2.7			
		4.4	3.0			
Полимер AF2400						
63.3 (порошок)	5.83	3.2	7.4		6.0	1.5–12
		3.96	7.8			
		4.4	8.0			
64.7 (пленка)	5.63	3.2	7.2		—	—
		3.96	7.6			
		4.4	7.8			

^a Данные МДМ взяты из работы¹¹¹.

ЭСО для двух полимеров с большим свободным объемом. Понятно, что в зависимости от выбранного значения d достигается лучшее или худшее согласие с данными других зондовых методов. Однако учитывая, что результаты молекулярно-динамического моделирования свидетельствуют о широком распределении по размерам ЭСО, найденные радиусы ЭСО попадают в область предсказанных значений.

Определенные перспективы уточнения результатов данного метода определения размеров ЭСО появились после опубликования результатов опытов по внедрению атомов ^{129}Xe в полости фуллерена C_{60} и измерения спектра ЯМР ^{129}Xe (см.¹¹³). С одной стороны, само получение соединения включения $\text{Xe}@\text{C}_{60}$ представляется неожиданным, так как диаметр атома ксенона, равный 4.4 Å, больше диаметра полости фуллерена. Это обстоятельство могло бы свидетельствовать в пользу меньших значений d ксенона. С другой стороны, измеренный химический сдвиг ^{129}Xe в этом соединении составил 179.24 м.д., что дает для внутреннего диаметра полости C_{60} значение 5–6 Å. Возможно, оценка по формулам (6)–(8) в данном случае не совсем оправдана: можно предположить, что атом ксенона внутри полости C_{60} будет взаимодействовать с несколькими (а может быть, и со всеми) атомами углерода фуллерена одновременно, и это будет приводить к большим химическим сдвигам, т.е. модель Фрэссара в такой ситуации неприменима.¹¹⁴ Однако этот результат свидетельствует о необходимости учета взаимодействий атома ксенона со стенками ЭСО в полимерах.

IV. Обращенная газовая хроматография

Для изучения термодинамики сорбции газов и паров в полимерах и определения их физико-химических параметров применяют метод обращенной газовой хроматографии.^{115, 116} С этой целью полимер наносят на поверхность пористого твердого носителя, а сорбат вводят в поток газ-носителя. При выполнении ряда условий, измерив времена удерживания t_r , можно вычислить разнообразные термодинамические параметры для системы полимер–газ.

По известным значениям t_r для некоторого сорбата можно рассчитать чистый удерживаемый объем V_n

$$V_n = (t_r - t_a) J_n^m F_c \frac{273}{T}, \quad (9)$$

где t_a — время удерживания «несорбирующегося» компонента (например, воздуха), учитывающее мертвый объем хроматографа; J_n^m — поправка на падение давления в колонке; F_c — скорость газа-носителя; T — температура эксперимента (К).

Условием корректного применения метода ОГХ при изучении объемной сорбции в полимерах является отсутствие диффузионных ограничений в ходе хроматографического эксперимента: характерные времена диффузии в объем нанесенного полимера должны быть меньше «эффективных» времен контакта сорбата с полимерной фазой. Это достигается в экспериментах с использованием меньших скоростей газа-носителя, при нанесении более тонких пленок полимера или проведении измерений при более высоких температурах.

Основной термодинамической характеристикой процесса объемной сорбции (в отличие от адсорбции на поверхности полимера) является удельный удерживаемый объем V_g , определяемый как

$$V_g = \frac{V_n}{\omega_L}, \quad (10)$$

где ω_L — масса полимера в колонке. Зная эту величину, можно вычислить¹¹⁷ коэффициенты растворимости (S) при бесконечном разбавлении

$$S = V_g \frac{\rho}{p_0} \exp \left[(2B_{11} - V_1) J_n^m \frac{p_0}{RT} \right], \quad (11)$$

где ρ — плотность полимера при температуре T ; p_0 — стандартное давление (1 атм), а экспоненциальный член, включающий второй вириальный коэффициент B_{11} и мольный объем сорбата V_1 , учитывает неидеальность паров; R — универсальная газовая постоянная.

Другая важная термодинамическая характеристика, определяемая через V_g , — коэффициент активности $(a_1/w_1)_\infty$ при бесконечном разбавлении

$$\ln \left(\frac{a_1}{w_1} \right)_\infty = \ln \left(\frac{273R}{V_g p_1^0 M_1} \right) - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1), \quad (12)$$

где M_1 — молекулярная масса сорбата, p_1^0 — давление паров сорбата при температуре T .

По температурной зависимости коэффициента активности можно вычислить парциальную мольную энтальпию смешения ΔH_m , характеризующую взаимодействие сорбата с полимером,

$$\Delta H_m = R \frac{\partial \ln(a_1/w_1)_\infty}{\partial (1/T)}. \quad (13)$$

Эта же величина может быть оценена по температурной зависимости коэффициента растворимости

$$S = S_0 \exp \left(-\frac{\Delta H_s}{RT} \right), \quad (14)$$

поскольку энтальпию сорбции можно представить как сумму

$$\Delta H_s = \Delta H_c + \Delta H_m, \quad (15)$$

где ΔH_c — энтальпия конденсации, табулированная для разнообразных сорбатов.¹¹⁸

Для ряда стеклообразных полимеров (полисульфона,¹¹⁹ поливинилтриметилсилана,¹²⁰ полифениленоксида,¹⁰⁵ аморфных тефлонов АФ^{102, 121}) показано, что значения ΔH_m резко зависят от размера молекулы сорбата. Для ряда n -алканов (C_3 – C_{12}) при увеличении молекулярной массы значения ΔH_m вначале снижаются, а затем при определенном

размере молекул сорбатов, разным для разных полимеров, проходят через минимум и начинают возрастать. Критический размер сорбата, соответствующий минимуму и наиболее экзотермическому смешению, отвечает, как было предположено авторами работы¹²², среднему размеру ЭСО. Подтверждением этой гипотезы служит тот факт, что в стеклообразных полимерах указанные минимальные значения ΔH_m коррелируют с коэффициентами диффузии и проницаемости. По-видимому, такое поведение отражает способность ЭСО принимать молекулы размером меньше самого ЭСО. Сорбция внутри ЭСО не требует преодоления сил межмолекулярного взаимодействия, поэтому наблюдаемые значения ΔH_m отрицательны. Чем ближе размер молекулы сорбата к размеру ЭСО, тем меньше ограничений накладывается на внутренние степени свободы сорбированной молекулы, в результате через минимум проходит и энтропия смешения ΔS_m , которая коррелирует с ΔH_m .¹²² Таким образом, используя метод ОГХ, можно оценивать размеры ЭСО. Данные, полученные этим методом, можно сопоставлять с результатами применения других методов изучения свободного объема.

Влияние критического объема V_c , использованного как мера молекулярных размеров сорбатов (n -алканов), на значения ΔH_m в некоторых полимерах иллюстрирует рис. 6, а. Видно, что значения ΔH_m проходят через минимум, причем координаты минимума ($V_{c, \min}$) качественно коррелируют с коэффициентами проницаемости и диффузии газов в данном полимере: для полимеров с большими значениями $V_{c, \min}$ характерны более высокие коэффициенты диффузии и проницаемости и наоборот.

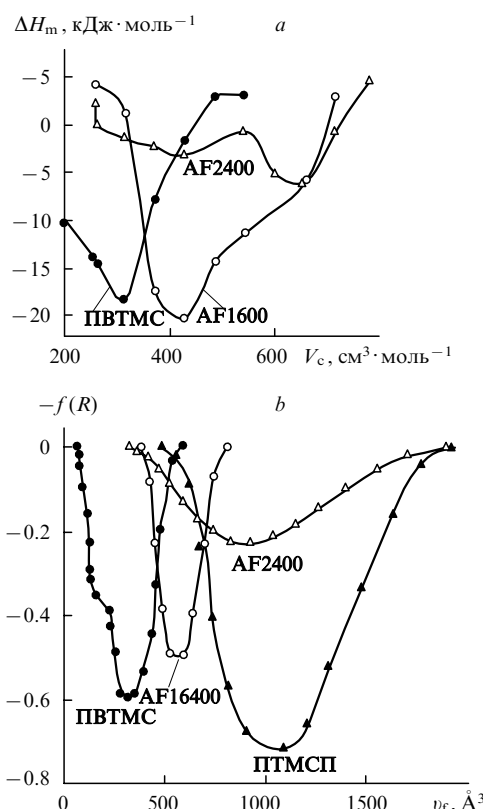


Рис. 6. Распределение по размерам ЭСО в стеклообразных полимерах.¹²¹

а — парциальные мольные энтальпии смешения в зависимости от критического объема сорбатов (n -алканов) по данным ОГХ; б — функция плотности вероятности $f(R)$ в полимерах с различным размером ЭСО по данным метода АП.

Распределение по размерам ЭСО по данным метода АП представлено на рис. 6, *b*. В качестве переменной по оси ординат отложена плотность вероятности $f(R)$, найденная с помощью программы CONTIN. Радиусы ЭСО рассчитывали для сферической геометрии по формуле Тао–Эддрупа, затем были определены значения v_f ($\text{\AA}^3$). Для наглядного сравнения с зависимостью от V_c можно провести перерасчет на 1 моль вещества, т.е.

$$v_f' = v_f N_A \text{ (см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}\text{)},$$

где N_A — число Авогадро. При сравнении рис. 6, *a* и 6, *b* обнаруживается явная аналогия между распределениями по размерам ЭСО, полученными двумя независимыми методами. Рассмотрим этот результат более детально.

1. Относительное положение кривых на обоих графиках очень похоже. Согласно обоим методам, наименьшие размеры ЭСО наблюдаются для ПВТМС, а наибольшие — для АF2400. Для АF1600 и ПВТМС кривые $\Delta H_m(V_c)$ проходят через минимумы в случае алканов C_6 и C_7 , тогда как для АF2400 минимум наблюдается для более «крупных» сорбатов — C_{10} и C_{11} (минимум при V_c и v_f' , равных $\sim 600 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$).

2. Судя по результатам метода АП, АF1600 имеет гораздо более узкое распределение по размерам ЭСО, чем АF2400. Вероятно, чем уже это распределение, тем жестче будет сегрегация сорбированных в ЭСО молекул по размерам. Этот вывод согласуется и с данными метода ОГХ: минимум на кривой ΔH_m гораздо шире для АF2400, чем для АF1600.

Для количественного определения размера ЭСО методом ОГХ необходимо задаться обоснованным выбором размера зондов (сорбированных в полимере *n*-алканов). Для этой цели могут служить разные величины: ван-дер-ваальсов объем V_w ,¹²³ молярный объем в жидкой фазе V_b (при соответствующей температуре кипения T_b),¹²⁴ критический объем V_c .¹²⁵ Из данных, представленных в табл. 6, видно, что эти величины сильно отличаются друг от друга, однако обнаруживают ту же тенденцию изменения в ряду изученных систем полимер–сорбат. Сравнение с другими зондовыми методами (АП, ЯМР ^{129}Xe) и с данными молекулярно-динамического моделирования¹¹¹ показало, что лучшее согласие достигается при выборе в качестве меры величины ЭСО V_b или даже, возможно, V_c . Вероятно, это обусловлено тем, что при размещении линейных молекул *n*-алканов в ЭСО с постулированной сферической геометрией они должны иметь свернутую конформацию, так что заметный исклю-

ченный объем должен быть добавлен к собственному (ван-дер-ваальсовому) объему зонда.

Следует также отметить ряд особенностей и ограничений метода ОГХ. Прежде всего, размер ЭСО в этом методе получается из температурной зависимости ΔH_m , т.е. метод дает величину, усредненную по температуре. Правда, с учетом температурного коэффициента расширения ЭСО, равного для стеклообразных полимеров 10^{-3} K^{-1} (по данным метода АП), эти различия не столь значительны для рабочих интервалов температур, составляющих $\sim 100^\circ$. Другая проблема связана с ограниченным набором объектов для определения свободного объема этим методом. Зависимости ΔH_m от размера сорбата в каучуках не проходят через минимум вследствие иного механизма расширения и смещения, а для многих стеклообразных полимеров коэффициенты диффузии недостаточно высоки, что приводит к диффузионным ограничениям в эксперименте. Полученные результаты показывают, что метод ОГХ применим для изучения свободного объема в полимерах, имеющих коэффициент проницаемости $P_{O_2} > 20$ Баррер при комнатной температуре. Впрочем, таких полимеров достаточно много. Менее проницаемые полимеры можно изучать при повышенных температурах.

V. Другие методы

Многие процессы с участием низкомолекулярных веществ, растворенных в полимерах, контролируются подвижностью этих веществ. Скорость поступательной (или вращательной) подвижности сильно зависит от соотношения размеров молекул (зондов) и ЭСО в данном полимере. Поэтому, наблюдая за такой подвижностью зондов различного размера в разных полимерах, можно получать информацию о свободном объеме.

1. Фотохромные зонды

Метод с использованием фотохромных зондов основан на гипотезе,¹²⁷ согласно которой для осуществления мономолекулярных химических реакций (в частности, фотоизомеризации) в стеклообразных матрицах необходим минимальный (критический) локальный свободный объем в непосредственной близости от растворенной молекулы зонда. В соответствии с этим методом измеряют степени *цис–транс*-фотоизомеризации зонда в стеклообразном полимере и в разбавленном растворе модельного растворителя с низкой вязкостью, в котором свободный объем не накладывает ограничений на изомеризацию. По результатам определения отношений этих величин в зависимости от размера зонда, точнее, от величины объема, необходимого для осуществления изомеризации, можно оценить средний размер ЭСО. Виктор и Торкельсон¹²⁸ изучали свободный объем в стеклообразном полистироле, используя в качестве зондов различные производные стилибена и азобензола с ван-дер-ваальсовыми объемами 127–571 $\text{\AA}^3$. Для реализации процесса фотоизомеризации необходим дополнительный объем, внутри которого осуществляется перегруппировка изомеризующейся молекулы в возбужденном состоянии. Этот объем может быть оценен из геометрических соображений. Исследование показало, что свыше 90% локального свободного объема в ПС превышает 120–130 $\text{\AA}^3$, ЭСО с размерами $> 400 \text{\AA}^3$ отсутствуют, а максимум на кривой распределения ЭСО по размерам отвечает $\sim 270 \text{\AA}^3$. Если, как и в других случаях, постулировать сферическую симметрию ЭСО, то его радиус будет $\sim 4 \text{\AA}$, что несколько больше (но не на много) значений, найденных другими зондовыми методами (2.4–3.8 $\text{\AA}$, см. табл. 4).

Таблица 6. Молекулярные объемы ($\text{\AA}^3$ в расчете на 1 молекулу) и соответствующие радиусы ЭСО ($\text{\AA}$), отвечающие минимумам на зависимостях ΔH_m от v_f .¹²⁶

Полимер ^a	$\frac{V_w}{R}$	$\frac{V_b}{R}$	$\frac{V_c}{R}$
ПВТМС (C_6)	$\frac{113}{3.0}$	$\frac{235}{3.8}$	$\frac{611}{5.3}$
АF1600 (C_7)	$\frac{130}{3.1}$	$\frac{269}{4.0}$	$\frac{708}{5.5}$
ПДСНБ (C_8)	$\frac{147}{3.3}$	$\frac{316}{4.2}$	$\frac{807}{15.8}$
АF2400 (C_{11})	$\frac{198}{3.6}$	$\frac{436}{4.7}$	$\frac{1096}{6.4}$

Примечание. Над чертой приведены значения молекулярных объемов, под чертой — значения радиусов ЭСО.

^a В скобках указан *n*-алкан, соответствующий минимуму ΔH_m .

Этим же методом получены интересные данные об изменении свободного объема в ходе физического старения стеклообразных полимеров. Показано, что при старении поли(метилметакрилата) и ПС вначале исчезают более крупные ЭСО.¹²⁹ Вместе с тем опыты с поликарбонатом, имеющим более широкое распределение по размерам ЭСО, показали, что при старении одновременно исчезают и крупные, и мелкие элементы свободного объема.¹³⁰

2. Спиновые зонды

Метод спиновых зондов был одним из первых, с помощью которого пытались оценить свободный объем в полимерах. Он основан на концепции, что подвижность (частота вращения $\nu_{\text{сog}}$) спиновых зондов — стабильных нитроксильных радикалов (и прежде всего 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксида (ТЕМПО)) — чувствительна к динамическим или структурным особенностям полимеров, в которых они растворены.¹³¹ Частоту вращения $\nu_{\text{сog}}$ зондов можно оценивать по параметрам их спектров ЭПР. В зависимости от значений $\nu_{\text{сog}}$ различают медленные ($0.2 \cdot 10^9 < \nu_{\text{сog}} < 10^7 \text{ с}^{-1}$) и быстрые ($\nu_{\text{сog}} > 0.5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$) движения зондов в полимерах. В каучуках частота вращения зондов (при комнатной температуре) снижается с ростом температуры стеклования. Первоначально считалось, что в полимерных стеклах размер ЭСО меньше размера зонда, поэтому должны реализовываться только медленные движения, что справедливо, например, для полистирола. Однако неожиданно было обнаружено, что в ПВТМС имеют место быстрые движения ТЕМПО, а для более крупного спинового зонда — медленные.¹³² Таким образом, оценка размера ЭСО в ПВТМС показала, что в этом сравнительно проницаемом полимере размер ЭСО больше размера молекулы ТЕМПО (больше объема, необходимого для ее поворота на 1 радиан). В дальнейшем аналогичные закономерности (по данным разных зондовых методов) были установлены для ряда полимеров со сравнительно большими размерами ЭСО.¹³³

Однако в работах^{134, 135} показано, что модель вращения, использованная при интерпретации спектров ЭПР спиновых зондов, упрощена и что характер движения и либрации зондов в стеклообразных полимерах и низкомолекулярных стеклах более сложный. Тем не менее, даже полагая, что величина $\nu_{\text{сog}}$ не отражает реальную динамику движений зондов в ЭСО, ее можно рассматривать как индикатор соотношения размеров зонда и ЭСО в полимерах, указывающий на относительные различия ЭСО в разных полимерах.

3. Электрохромные зонды

Электрохромный эффект — изменение цвета под действием электрического поля — обусловлен влиянием электрического поля на поглощение органических веществ. В результате ориентации молекул, поглощающих свет, в электрическом поле изменяются коэффициенты экстинкции. Данный факт может быть использован для оценки молекулярной подвижности или свободного объема в полимерах.¹³⁶ С этой целью молекулы, поглощающие свет и играющие роль зондов, растворяют в полимерах. В ходе эксперимента регистрируют изменения коэффициентов экстинкции при включении электрического поля и при его отключении, когда происходит случайная переориентация растворенных молекул зондов. Чтобы эффект был сильным, в качестве зондов необходимо применять молекулы с большими дипольными моментами. Как зонды предложено использовать¹³⁷ азокрасители с вандер-ваальсовыми объемами в пределах $770\text{--}2900 \text{ \AA}^3$. Отметим, что столь большие размеры зондов отвечают гипотетическим размерам ЭСО, отсутствующим в полимерах. Кроме того, в случае больших дипольных моментов возможны

сильные взаимодействия с полярными группами в структуре полимеров. Таким образом, метод электрохромных зондов не является «невозмущающим», т.е. регистрируемые значения размера ЭСО должны быть чувствительны к искажениям, вызванным самим фактом введения зондов. Тем не менее данные этого метода были полезны на начальном этапе изучения свободного объема в полимерах.

Для оценки среднего размера ЭСО анализируют кинетические кривые изменений оптической плотности при ориентации диполей под действием электрического поля и после его отключения. Эту процедуру проводят для зондов разного размера. Размер ЭСО находят с использованием модели Козна — Тарнбула.^{2, 3}

Метод электрохромных зондов использовали при исследовании некоторых стеклообразных полимеров — ПС, ПВТМС и ПТМСР.^{138, 139} Получена «правильная» последовательность изменения свободного объема в указанных полимерах, т.е. его возрастание с увеличением коэффициентов проницаемости и диффузии газов. Интересно, что для ПТМСР обнаружена весьма слабая (на порядок более низкая по сравнению с ПС) температурная зависимость среднего значения ЭСО, в дальнейшем подтвержденная методом АП.³⁹

Найденные средние значения размера ЭСО в ПС оказались в хорошем соответствии с данными метода фотохромных зондов.¹²⁸ Впрочем, в обоих методах использованы очень крупные зонды, поэтому нельзя исключать, что полученные размеры ЭСО завышены. Так, для ПТМСР найдено $v_f = 3290 \text{ \AA}^3$, что соответствует радиусу сферической полости $9 \text{ \AA}$. Это значительно больше, чем дал метод АП для данного полимера (в соответствии с результатами молекулярно-динамического моделирования не исключено присутствие столь больших полостей, см. раздел VI). С учетом сказанного выше необходимо с большой осторожностью подходить к анализу данных, полученных с использованием больших зондов при исследовании свободного объема, а с учетом эффектов, возмущающих матрицу, подвижность зонда можно рассматривать скорее как полуколичественную характеристику свободного объема при сравнении различных полимеров.

4. Метод конформационных зондов

Для зондирования свободного объема в полимерах предложено использовать органические соединения, существующие в виде двух конформеров, имеющих различные ИК-спектры.^{140–142} По смещению конформационного равновесия таких зондов, введенных в стеклообразные полимеры, можно судить о размере ЭСО. Если конформационные переходы при некоторой температуре не происходят, т.е. конформационное равновесие заморожено, то это означает, что размер ЭСО меньше критического размера, необходимого для изомеризации зонда. При некоторой температуре отношение концентраций конформеров начинает меняться, и это означает, что при такой температуре размер ЭСО сопоставим с размером зонда. В качестве конформационных зондов использовали дихлорэтан, 1,2-бромфторэтан, 1,1,2,2-тетрабромэтан и некоторые другие соединения. Изучение свободного объема проводили для таких полимеров, как полистирол, поливинилхлорид, поли(метилметакрилат), и ряда других стеклообразных полимеров. Для каждого зонда выбирали характерные полосы в ИК-спектре, отвечающие *транс*- или *гош*-конформациям. Отношения оптических плотностей $D_{\text{гош}}/D_{\text{транс}}$ при низких температурах не зависят от температуры, затем при некотором значении T_f наблюдается излом, после чего температурная зависимость (в координатах $1/T$) этого отношения линейно спадает. Поскольку объем, необходимый для изомеризации данного

Таблица 7. Температурная зависимость размера ЭСО в ПММА по данным метода конформационных зондов.¹⁴³

Зонд	T_f , K	$V^\ddagger$, Å ³
1-Бром-2-фторэтан	190 ± 20	13.0
1,2-Дихлорэтан	195 ± 10	29.5
1,1,2,2-Тетрабромэтан	239 ± 9	56.6
1,2-Ди-(<i>n</i> -бромфенил)этан	326 ± 18	108.2

зонда, известен, можно оценить размер ЭСО при T_f . С ростом размера зонда значение T_f увеличивается. Таким образом, можно оценить температурную зависимость предельного размера ЭСО ($V^\ddagger$), необходимого для конформационного перехода (изомеризации) зонда в данном полимере. Пример такой зависимости для поли(метилметакрилата) приведен в табл. 7. Показано,¹⁴³ что найденные значения сопоставимы с данными метода аннигиляции позитронов.

Эксперименты с заданным зондом в различных полимерах показали, что для высокопроницаемых полимеров размораживание конформационной подвижности зондов наблюдается при существенно более низких температурах, чем для низкопроницаемых. Так, при использовании в качестве зонда 1,2-ди-(*n*-бромфенил)этана T_f составляет 326 K для ПММА, но 163 K — для ПТМСП. Размораживание конформационных переходов меньшего по размеру зонда (1,1,2,2-тетрабромэтана) в последнем полимере происходит при еще более низких температурах ($T_f < 90$ K).

Следует отметить, что применение данного метода для изучения свободного объема в полимерах ограничено. Затруднения обусловлены перекрыванием спектральных полос зонда и полимера, недостаточным набором зондов и проблемами введения зонда в полимер из общего раствора.

В целом методы, рассмотренные в данном разделе, не могут конкурировать по надежности и информативности с методом аннигиляции позитронов. В то же время некоторые из них сыграли важную роль на начальных этапах изучения свободного объема в полимерах, и даже в настоящее время с их помощью можно получать полезную дополнительную информацию.

VI. Молекулярно-динамическое моделирование свободного объема

Выше речь шла об экспериментальных методах изучения свободного объема. В последние годы все большее значение приобретают методы компьютерного моделирования наноструктуры полимеров с целью предсказания многих свойств полимерного материала (в частности, коэффициентов диффузии (D) и растворимости (S) газов). При решении подобных задач построение адекватной модели свободного объема в полимере — основное условие точности получаемых результатов. При анализе данных компьютерного моделирования результаты зондовых методов используют для подтверждения достоверности расчетов. Вместе с тем эти расчеты дают, как будет показано ниже, ценную информацию, недоступную для зондовых методов.

Для моделирования свободного объема в полимерах можно использовать, например, методы Монте-Карло,^{8, 144–148} молекулярной механики,^{8, 149, 150} а также теорию переходного состояния и родственные подходы.^{8, 151, 152} Наиболее продуктивным оказался метод молекулярной динамики, с применением которого в последние годы было изучено большое число полимеров. В данном разделе рассмотрим результаты молекулярно-динамического моделирования свободного объема в аморфных полимерах.

При молекулярно-динамическом моделировании аморфных полимеров для описания свободного объема создается ячейка в форме куба, заполняемая в процессе моделирования полимерными цепями. Результаты анализа свободного объема и вычисляемых параметров (в том числе D и S) могут зависеть от размера выбранной кубической ячейки, что нежелательно. При небольших ячейках (куб с ребром < 20 Å) времени для вычислений требуется меньше. Но начиная с некоторого размера (ребро $\sim 40–50$ Å), такая корреляция исчезает, при этом результаты становятся более достоверными. Обычно подобные ячейки включают от 2000 до 10 000 атомов, входящих в состав полимерной цепи.¹⁵³ При моделировании все атомы, образующие полимерные цепи, представляют в виде сфер с заданными диаметрами и массой. Взаимодействия ковалентно связанных атомов описывают с учетом длин связей, углов между ними и торсионных углов. Нековалентные межмолекулярные взаимодействия описывают с помощью общепринятых потенциалов, чаще всего Леннарда-Джонса и кулоновского. Для определения химической структуры полимера используют разные приближения. В методе объединенных атомов (United Atoms) с целью экономии времени счета игнорируется присутствие атомов водорода, а все квазисферические группы (например, CH₂, CH₃) рассматривают как отдельные частицы. Более достоверные результаты получают при истинно атомистическом моделировании (All-Atom Strategy).¹¹

Сумму всех межатомных взаимодействий, выраженную в виде потенциальной энергии модели упаковки, называют силовым полем. Правильно найденное силовое поле — ключ к успешному молекулярно-динамическому моделированию наноструктуры системы. Оно должно воспроизводить структурные, термодинамические и динамические свойства рассматриваемого полимера в условиях равновесия. От него зависит точность предсказания всех определяемых параметров системы. Один из наиболее популярных в настоящее время типов силового поля известен как COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies)¹⁵⁴ (подробнее см. работу⁸).

Теодороу и Сутер^{155, 156} предложили эффективный метод заполнения ячейки, в соответствии с которым предусматривается выбор длины цепи полимера, допускающей полностью аморфную упаковку. При построении цепей используют так называемые периодические граничные условия — как только растущая виртуальная цепь достигает грани куба и начинает «прорастать» сквозь нее, автоматически вводится аналогичная растущая цепь с противоположной грани. Заполнение ячейки проводят до тех пор, пока не будет достигнута заданная плотность полимера, известная из эксперимента. Таким образом, плотность полимера является «входным параметром» расчета. Это обстоятельство может служить источником определенных осложнений, так как плотность стеклообразных полимеров зависит от предыстории образца, примесей остаточного растворителя и т.п. Число возможных способов упаковки внутри куба неизбежно велико, так что на начальной стадии может реализоваться упаковка, содержащая области со слишком низкой или слишком высокой локальной плотностью. Для получения более реалистической упаковки требуется дополнительная стадия — стадия релаксации. С целью ускорения этого процесса применяют различные приемы, в частности, в ячейку вводят некоторое количество молекул «пластификаторов» (например, метанола), которые по завершении релаксации удаляют. Подробности построения структурных моделей полимеров можно найти, например, в работах^{8, 111, 153, 157, 158}.

Компьютерное моделирование открывает новые дополнительные возможности исследования свободного объема в

полимерах, в основном принципиально недоступные зондовым методам его изучения:

- визуализация свободного объема;
- анализ связности свободного объема (размер кластеров, замкнутая или открытая пористость);
- построение распределения по размерам ЭСО;
- изучение мобильности (динамики) элементов свободного объема в полимерах.

Рассмотрим в качестве примера модели наноструктуры свободного объема^{111,157} в полимере с умеренной газопроницаемостью ($P_{O_2} = 56$ Баррер¹⁵⁹) — поли(*n*-триметилсилилстирола) и двух полимеров с высокой газопроницаемостью (большими размерами ЭСО по данным методов АП и ОГХ) — поли(триметилсилилпропина) и аморфного тефлона AF2400 ($P_{O_2} = 7700$ и 1140 Баррер соответственно^{41,160}). Силовое поле рассчитывали с помощью программы COMPASS,¹⁵⁴ которая в явном виде учитывает взаимодействия всех атомов, образующих мономерное звено, и оптимизирует длины связей, валентные и диэдральные углы, а также кулоновские и ван-дер-ваальсовы потенциалы. При расчете проводится оптимизация силового поля, чтобы добиться адекватного воспроизведения физических свойств полимера в блоке. Что касается ПТМСП — полимера, содержащего двойные связи в основной цепи, — то для него соотношение *цис:транс* задавалось равным 1:1 со статистическим распределением в цепи. В таком приближении все диэдральные углы находили на основе болцмановского распределения, полученного исходя из торсионных потенциалов, входящих в силовое поле COMPASS для индивидуальных связей с учетом локальных несвязанных взаимодействий.

Для визуализации получаемые кубические ячейки удобно разрезать на слои. В ячейках с ребром 4–5 нм последовательные слои отстоят друг от друга на ~ 0.3 нм (рис. 7). На рис. 7,а свободный объем показан как светлый фон; элементы свободного объема в ПТМСС представляют собой компактные образования размером, сравнимым с величиной шага между слоями. Например, ЭСО, видимый в срезе c_4 , отсутствует в соседних срезах c_3 и d_1 . Это означает, что размер ЭСО сравним с величиной шага, т.е. составляет ~ 0.3 нм. Близкое значение имеет и видимый «диаметр» ЭСО на срезе; следовательно, уже такой простой анализ показывает, что в этом полимере ЭСО имеет форму, близкую к сфере или эллипсоиду с близкими размерами полуосей. Другая форма свободного объема в ПТМСП (рис. 7,б). Характерные размеры ЭСО здесь во много раз больше, причем один и тот же ЭСО обнаруживается на многих последовательных срезах в кубической ячейке. Этот результат можно рассматривать как доказательство предположений о квазиоткрытой пористости в этом полимере, сделанных на основании ряда косвенных наблюдений.^{161,162} Отметим, что широкое распределение по размерам ЭСО было также получено в работе¹⁵², причем отмечено, что более крупные ЭСО проявляют тенденцию к образованию каналов.

Иная наноструктура свободного объема наблюдается, по данным молекулярной динамики, в другом высокопроницаемом полимере — аморфном тефлоне AF2400. Результаты моделирования упаковки в этом полимере показали,¹¹¹ что размеры ЭСО в нем также довольно велики, однако элементы свободного объема уже не пронизывают всю кубическую ячейку, как в случае ПТМСП. Протяженность вытянутых ЭСО редко простирается больше чем на одном-двух срезах. Таким образом, структура AF2400 характеризуется, скорее, замкнутой пористостью.

Интересно, как эти микроскопические свойства прослеживаются на макроскопическом поведении мембранных

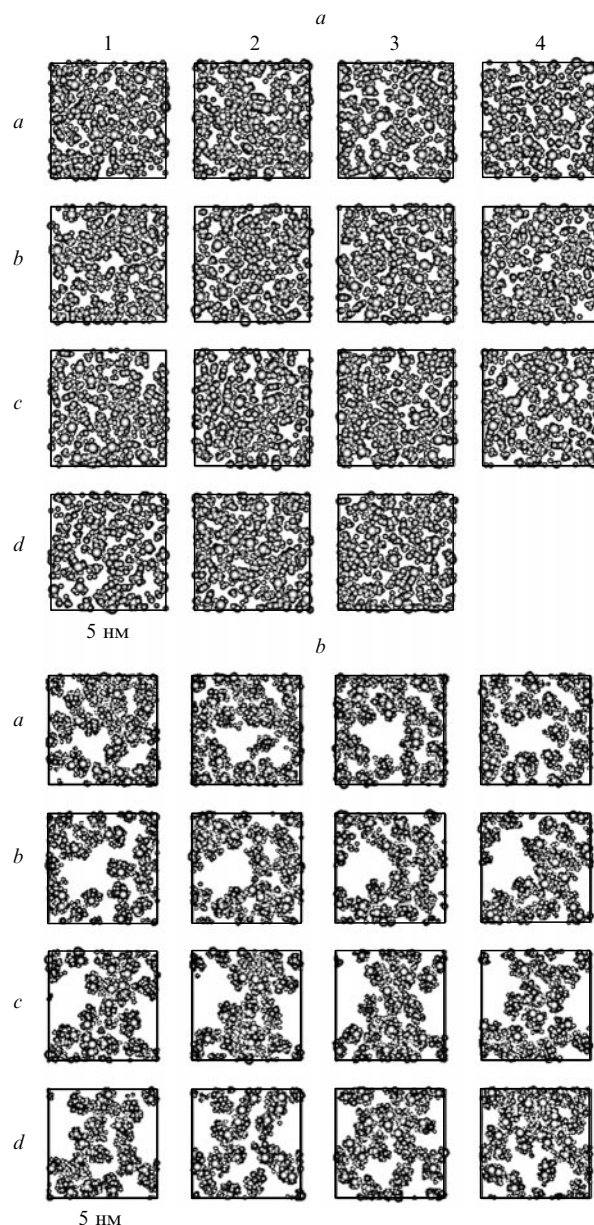


Рис. 7. Модели свободного объема в ПТМСС (а) и ПТМСП (б).¹⁵⁷ Ребро куба составляет ~ 5 нм, каждый следующий срез отстоит от предыдущего на ~ 0.3 нм; порядок срезов: $a_1 \dots a_4$, $b_1 \dots b_4$, $c_1 \dots c_4$, $d_1 \dots d_4$.

материалов, в частности на их коэффициентах проницаемости и диффузии (табл. 8). Поскольку

$$P = DS,$$

то изменения P в рядах пенетрантов определяются влиянием кинетического (D) или термодинамического (S) факторов. Значения D во всех полимерах снижаются с увеличением размера или молекулярной массы пенетранта, однако с разной скоростью, тогда как коэффициенты растворимости S , характеризующие склонность к переходу в конденсированное состояние, при этом возрастают. В полимерах с открытой пористостью, отличающихся низкими энергетическими барьерами диффузии, на P сильнее влияет коэффициент растворимости S . Именно такое поведение обнаруживается для ПТМСП, отличающегося сравнительно слабой зависимостью D от размера пенетранта. Полимер AF2400, напро-

Таблица 8. Коэффициенты проницаемости и диффузии углеводородов в AF2400 и ПТМСР.

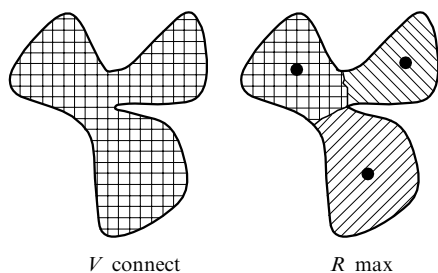
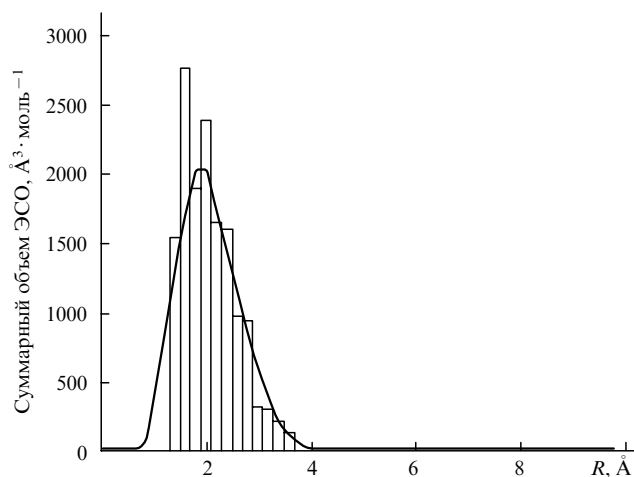
Газ	P, Баррер		D · 10 ⁷ , см ² · с ⁻¹	
	AF2400 ⁴¹	ПТМСР ¹⁶³	AF2400 ⁴¹	ПТМСР ¹⁶³
CH ₄	435	15 000	—	240
C ₂ H ₆	252	31 000	3.6	110
C ₃ H ₈	97	38 000	0.42	98
C ₄ H ₁₀	—	78 000 ^a	0.24	—

^a Данные работы¹⁶².

тив, ведет себя как обычный стеклообразный полимер: он имеет достаточно резкую зависимость D от размера пенетранта, поэтому для него значения P убывают в ряду CH₄—C₃H₈. Таким образом, связность свободного объема оказывает решающее влияние на селективность стеклообразных мембранных материалов.

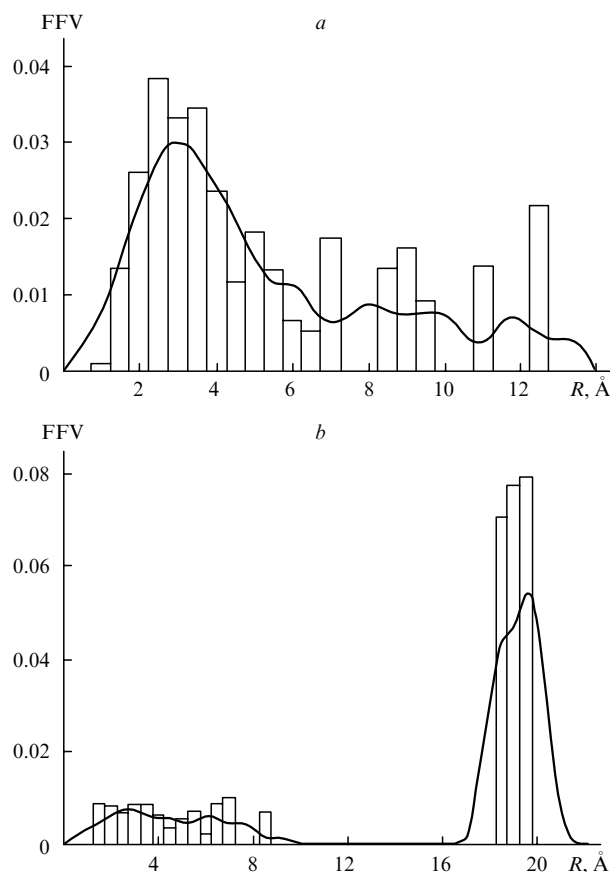
С помощью метода молекулярной динамики можно установить распределение по размерам ЭСО. Построение таких распределений основано на процедуре введения в ячейку пробных частиц (зондов) различного размера и подсчете объема, где жесткие сферы зондов и атомов полимера не перекрываются. Однако, поскольку свободный объем в полимерах имеет сложную геометрию (неправильную форму, подробнее см., например, работы^{164–167}), результаты могут зависеть от того, как определено само понятие ЭСО при анализе компьютерной модели. Хофманн с соавт.^{111, 157, 168} дал два определения ЭСО в полимерах, что иллюстрирует рис. 8. Один предельный случай (V_{connect}) отвечает топологической ситуации, когда считается, что данному ЭСО принадлежат все точки, имеющие хотя бы одного соседа без перекрываний жестких сфер зонда и атомов полимерной цепи. При таком подходе идентифицируются полости, которые могут иметь большой размер и неправильную форму. Другой предельный случай (R_{max}) включает в ЭСО только точки, находящиеся на кратчайшем расстоянии до окружающих ЭСО атомов полимерной цепи. Этот подход позволяет разбить более крупные ЭСО неправильной или удлинненной формы на меньшие «локальные» области, как показано на рис. 8.

Рассмотрим, как выглядят распределения по размерам ЭСО в полимерах, полученных в рамках этих двух приближений. Для ПТМСР такое распределение имеет форму, близкую к гауссовой, с максимумом при $R = 2 \text{ \AA}$ (рис. 9), что соответствует результатам приведенного выше качественного анализа кубической ячейки (см. рис. 7,а). Для данного полимера оба приближения дают близкое распределение по размерам. Иная картина наблюдается для высоко-

**Рис. 8.** Иллюстрация двух подходов для визуализации свободного объема в стеклообразных полимерах.¹⁵⁷ V_{connect} характеризует «глобальный» ЭСО, а R_{max} — «локальные», более близкие к сферическим, ЭСО.**Рис. 9.** Распределение по размерам ЭСО в ПТМСР.¹⁵⁷

Прямоугольники — расчет в приближении R_{max} , кривая — усреднение.

проницаемых полимеров, отличающихся большим свободным объемом. В качестве примера на рис. 10 приведены распределения по размерам ЭСО, полученные для аморфного тефлона AF2400 в приближениях R_{max} и V_{connect} . В первом приближении наблюдается уширенное непрерыв-

**Рис. 10.** Распределение по размерам ЭСО в перфторированном полимере AF2400.¹¹¹

a — приближение R_{max} , b — приближение V_{connect} . Прямоугольники — расчет в соответствующем приближении, кривая — усреднение.

ное распределение по размерам ЭСО с радиусами до 13 Å. В то же время приближение V_{connect} дает отчетливое бимодальное распределение, что соответствует данным метода АП при обработке по программе CONTIN (см. раздел II). Учитывая, что реальную структуру свободного объема в полимере следует рассматривать как наложение этих двух предельных моделей, кажется, что имеет место еще лучшее соответствие между предсказаниями МДМ и данными экспериментальных зондовых методов.

Отметим, что аналогичный характер распределений V_{connect} и R_{max} установлен и для ПТМСП, а также для других высокопроницаемых полимеров.¹¹¹ Бимодальное распределение в приближении V_{connect} наблюдали и при моделировании менее проницаемых полимеров, таких как полиимиды (рис. 11). Однако при снижении газопроницаемо-

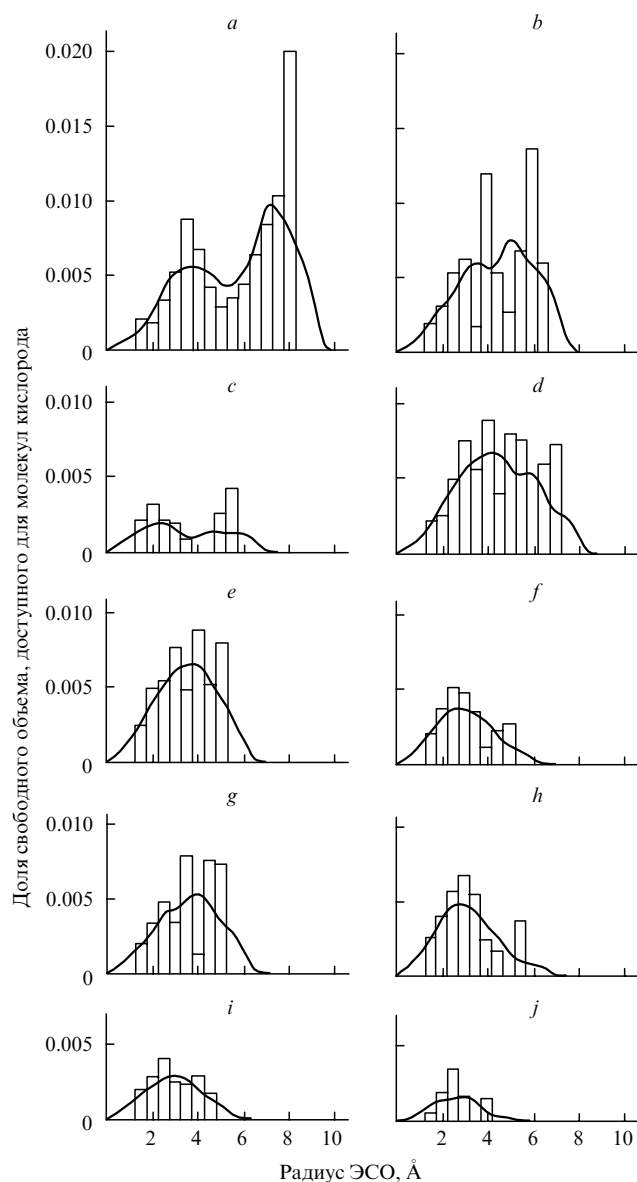


Рис. 11. Распределение по размерам ЭСО для различных полиимидов.¹⁶⁸

Показана эволюция распределения при изменении проницаемости полимеров P_{O_2} . Барьер: *a* — P13, $P_{O_2} = 124$; *b* — P14, $P_{O_2} = 137$; *c* — T6, $P_{O_2} = 69$; *d* — B4, $P_{O_2} = 54$; *e* — BAFF, $P_{O_2} = 13$; *f* — MDX, $P_{O_2} = 11$; *g* — PDA, $P_{O_2} = 5$; *h* — ODX, $P_{O_2} = 4$; *i* — DDS, $P_{O_2} = 3$; *j* — KAP, $P_{O_2} = 0.5$.

Таблица 9. Доля свободного объема FFV, оцениваемая с использованием зондов разных размеров при МДМ.¹⁵⁷

Полимер	Размер зонда, Å	FFV
ПТМСС	1.1	0.02
	0.43	0.185
	0.18	0.331
	Экстраполировано к нулю	~0.36
ПТМСП	1.1	0.211
	0.43	0.369
	0.18	0.469
	Экстраполировано к нулю	~0.50

сти (и свободного объема) полиимидов бимодальное распределение быстро сменяется мономодальным (гауссовым).¹⁶⁸

Характер распределения по размерам ЭСО зависит от выбора величины зонда. В работе¹¹¹ показано, если в качестве зонда использовать не *o*-Ps (боровский радиус 1.06 Å), а молекулы кислорода (ван-дер-ваальсов радиус 1.73 Å), то при больших радиусах распределение несколько сдвигается влево, однако в целом различие двух распределений не существенное.

Резко уменьшив размеры зонда, можно построить «полное» распределение по размерам ЭСО^{157, 169} (табл. 9), которое будет включать даже такие небольшие полости, которые не могут принимать участия в переносе самых малых молекул. Экстраполяция к нулевому размеру зонда для большинства стеклообразных полимеров дает долю свободного объема, приблизительно равную 0.3, но в некоторых случаях (например, в ПТМСП) она может достигать 0.5 (см.¹⁵⁷). Гринфилд и Теодору¹⁴⁴ на примере атактического полипропилена показали, что с уменьшением размера зонда непрерывные кластеры свободного объема в полимере быстро увеличиваются, преодолевается перколяционный барьер: бесконечный кластер реализуется уже для виртуального (не существующего в природе) зонда с радиусом 0.9 Å (для сравнения, ван-дер-ваальсов радиус атомов гелия по данным разных источников лежит в пределах от 1.20 до 1.30 Å).

Оценить правильность результатов МДМ свободного объема в полимерах можно не только сравнив их с данными экспериментальных зондовых методов, но и проверив на соответствие распределений по размерам ЭСО в одних и тех же полимерах, полученных с использованием различных процедур (см., например, работы^{157, 169}). К настоящему времени проведено моделирование свободного объема во многих стеклообразных полимерах (полиимиды, полисульфонах, полистиролах, полиацетилене и др.).^{110, 148, 160, 163, 164} Для большинства полимеров радиусы ЭСО лежат в пределах 2–4 Å, что соответствует данным таких зондовых методов, как АП и ЯМР ¹²⁹Xe. Однако для некоторых высокопроницаемых полимеров метод МДМ дает гораздо большие радиусы ЭСО (вплоть до 10–20 Å), что, несомненно, определяет необычные транспортные свойства этих соединений. Некоторые результаты компьютерного моделирования свободного объема методом молекулярной динамики и экспериментальные данные (метод АП) представлены в табл. 10. Учитывая многочисленные допущения, которые сделаны как при МДМ, так и при экспериментальном исследовании свободного объема, для большинства полимеров соответствие полученных данных можно считать вполне удовлетворительным.

До сих пор речь шла о статическом свободном объеме в полимерах. Однако с помощью МДМ можно изучать и динамику пространственного перемещения ЭСО в полимерах. Для высокоэластических полимеров (например, полидиметилсилоксана, поли(октилметилсилоксана)^{172–174} и поли(диметилсилметилена)¹⁵⁸ среднее время жизни ЭСО в неко-

Таблица 10. Значения радиусов ЭСО (Å) в полимерах, полученные методом молекулярной динамики и АП.

Полимер	МДМ			АП			
	R_m	$R_{1/2}$	ссыл- ки	R	R_3	R_4	ссыл- ки
6FDA- поли- имиды							
P13	3.0	1.3–4.5	168	4.2			76
P14	2.7	1.4–4.4	168	4.0			76
BAAF	2.7	1.3–4.0	168	3.6			76
	2.7	1.3–3.7	170				
PDA	2.6	1.3–4.0	168	3.4			76
ODA	2.6	1.3–3.8	168	3.2			76
ПС	3.2	2.9–3.6	167	2.7; 2.9			33 171
ПТМС	1.9	1.3–2.8	157		2.6	3.8	159
ПФПДМС	1.8	1.3–2.6	157	3.6			157
ПСФ	1.2	0.8–2.2	170	2.8			34, 172
ПВТМС	2.6	1.3–4.4	111	3.4			111
ПТМСП	4.5	1.7–8.0	111		3.3	6.3	111, 157
	5.6	4.7–7.4	169				
ППСДФА	3.1	1.3–4.9	111		4.4	6.5	111
ПФСДФА	2.7	1.0–4.7	111		2.6	4.1	111
AF2400	4.7	3.3–5.5	169		2.7	6.0	111
AF1600	3.1	1.6–5.2	111		2.5	4.9	111
					4.8	4.0	

Примечание. R_m — радиус ЭСО при максимуме распределения, ширина распределения по размерам ЭСО представлена диапазоном значений радиуса на полувысоте ($R_{1/2}$); аннигиляционные данные представлены либо единственным радиусом сферического ЭСО (R), либо двумя значениями (R_3 и R_4) в случае бимодального распределения по размерам.

торой области внутри ячейки составляет несколько пикосекунд, а время открывания каналов, соединяющих соседние ЭСО, вероятно, еще короче. Для стеклообразных полимеров, например полиимидов и поли(эфир-эфир-кетона),^{172, 175} среднее время жизни существенно больше, однако корректные данные о таких временах в литературе отсутствуют, так как анализ событий, протекающих в течение нескольких наносекунд и дольше, требует неоправданно больших затрат компьютерного времени.

Известно,¹⁵⁸ что время, необходимое для визуализации перемещения ЭСО в стеклообразных полимерах существенно больше нескольких наносекунд.

Рассмотрим подробнее динамику перемещения ЭСО в каучуках, изученную и обсужденную в работах^{153, 158, 172}. Так, моделирование свободного объема в высокоэластическом поли(октилметилсилоксане) показало, что время открывания канала между соседними ЭСО составляет порядка нескольких наносекунд, т.е. на два порядка больше, чем время «оседлой» жизни молекулы пенетранта (H_2O). Открывающиеся каналы достаточно широки, так что имеет место коалесценция двух соседних ЭСО. Последнее обстоятельство объясняет хорошо известное явление низкой селективности диффузии в каучуках — открывающиеся каналы не способны к сегрегации диффундирующих молекул по размерам. На микроскопическом уровне миграция ЭСО (или, что то же самое, открывание каналов) является следствием как сегментальной подвижности, так и мелкомасштабной под-

вижности боковых групп (CH_3 и C_8H_{17} в случае рассмотренных в работе¹⁵³ поли(диметилсилоксана) и поли(октилметилсилоксана) соответственно).

Аналогичные выводы были сделаны при изучении динамики флуктуационных ЭСО в другом кремнийорганическом каучуке — поли(диметилсимметиле).¹⁵⁸ Моделирование этого полимера было проведено для свободного объема, «чувствуемого» двумя молекулами пенетрантов различного размера — метана и сферического пенетранта с диаметром 2.8 Å (близким к размеру молекулы H_2). Концентрации ЭСО, доступные для молекулы метана, оказались значительно ниже, чем в случае меньшего по размеру пенетранта. В обоих случаях более крупные ЭСО имели большее время «оседлой» жизни по сравнению с мелкими. За 10 нс (время между последовательными «кадрами» при моделировании динамики свободного объема) пространственное распределение ЭСО существенно менялось; эффективные коэффициенты диффузии ЭСО имели порядок 10^{-3} – 10^{-4} см²·с⁻¹. Этим объясняется быстрая диффузия газов в каучуках.

VII. Заключение

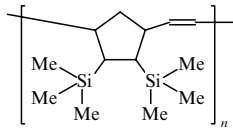
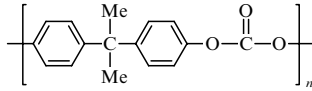
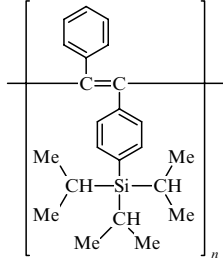
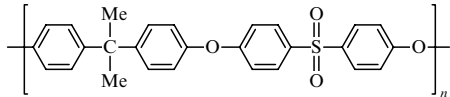
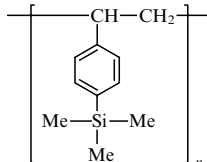
В настоящее время для изучения свободного объема в полимерах исследователи используют ряд экспериментальных методов, основанных на разных физико-химических принципах и способах измерений, которые в целом дают взаимно согласующиеся результаты. Наиболее разработан и чаще всего применяется метод анализа времен аннигиляции позитронов. Несмотря на ряд оговорок, связанных с неточностью гипотезы о сферической модели ЭСО в полимерах, и некоторые сомнения относительно бимодального распределения по размерам ЭСО, он дал четкое описание свободного объема в сотнях изученных полимеров и, что не менее важно, с помощью этого метода можно изучать изменения свободного объема при химическом модифицировании полимеров, сорбции и пластификации, при изменении температуры, а также под действием давления и деформаций.

Применимость других зондовых методов, судя по полученным результатам, гораздо хуже. Однако их роль не следует недооценивать: достаточно хорошее совпадение размеров ЭСО, найденных при использовании разных методов, повышает доверие к самому принципу зондирования свободного объема в полимерах. Поэтому оказалось возможным построение различных корреляций со свободным объемом некоторых характеристик (например, коэффициентов диффузии и проницаемости газов), причем корреляций, имеющих предсказательную способность.

Особенно важное значение для описания и предсказания параметров свободного объема приобрели в последние годы методы молекулярной динамики. Они пока нуждаются в данных зондовых методов для подтверждения результатов моделирования, но, вероятно, через какое-то время именно методы молекулярной динамики станут основным инструментом исследования свободного объема в полимерах. Крайне важно также, что с помощью МДМ получают не только локальные характеристики свободного объема (размер и распределение по размерам ЭСО), но и информацию о его топологии (замкнутая или открытая пористость, перколяционные явления и т.д.), что недоступно зондовым методам. С учетом сказанного следует заключить, что исследование свойств полимеров (например, мембранных) желательно дополнять данными зондовых и молекулярно-динамических методов изучения свободного объема в полимерах.

VIII. Приложение

Список полимеров.

Обозначение	Название	Формула
ПВА	Поливинилацетат	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]_n$
ПВТМС	Поли(винилтриметилсилан)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{Me} - \text{Si} - \text{Me} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]_n$
ПВХ	Поливинилхлорид	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$
ПДМС	Полидиметилсилоксан	$\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ - \text{Si} - \text{O} - \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]_n$
ПДСНБ	Поли(дисилилнорборнен)	
ПК	бис-Фенол А поликарбонат	
ПММА	Поли(метилметакрилат)	$\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\ \\ \text{C} = \text{O} - \text{O} - \text{Me} \end{array} \right]_n$
ППСДФА	Поли{1-фенил-2-[<i>n</i> -(триизопропил-силил)фенил]}ацетилен	
ПС	Полистирол	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$
ПСФ	Полисульфон	
ПТМСП	Поли(триметилсилилпропин)	$\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{C} = \text{C} \\ \\ \text{Me} - \text{Si} - \text{Me} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]_n$
ПТМСС	Поли(<i>n</i> -триметилсилилстирол)	

Список полимеров (продолжение).

Обозначение	Название	Формула
ПТФЭ	Поли(тетрафторэтилен)	$[-CF_2-CF_2-]_n$
ПФО	Поли(1,3-диметил-2,5-фениленоксид)	$\left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})_2 - \right]_n$
ПФПДМСС	Поли[<i>n</i> -(3,3,3-трифторпропил)диметилсилил]стирол	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{Me}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3 \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]_n$
ПФСДФА	Поли{1-фенил-2-[<i>n</i> -(трифенилсилил)фенил]}ацетилен	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \end{array} \right]_n$
ПЭ	Полиэтилен	$[-CH_2-CH_2-]_n$
ПЭМА	Поли(этилметакрилат)	$\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Me} \end{array} \right]_n$
ПЭНП	Полиэтилен низкой плотности	$[-CH_2-CH_2-]_n$
СПЛ Э-ВА	Сополимер этилена и винилацетата	$[-CH_2-CH_2-]_x [-CH_2-\underset{\text{O}-\text{C}(\text{Me})=\text{O}}{\text{CH}_2}-]_n$
AF-2400	Статистический сополимер 87 мол. % 2,2-бис(трифторметил)-4,5-дифтор-1,3-диоксолана и 13 мол. % тетрафторэтилена	$\left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{F}_3\text{C} \quad \text{CF}_3 \end{array} \right]_{0.87} [-CF_2-CF_2-]_{0.13}$
AF-1600	Статистический сополимер 65 мол. % 2,2-бис(трифторметил)-4,5-дифтор-1,3-диоксолана и 35 мол. % тетрафторэтилена	$\left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{F}_3\text{C} \quad \text{CF}_3 \end{array} \right]_{0.65} [-CF_2-CF_2-]_{0.35}$
6FDA-ODA	Полиимид на основе диангида 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил)пропана и 4,4'-диаминодифенилоксида	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2 \quad \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2 \\ \quad \\ \text{CF}_3 \quad \text{CF}_3 \end{array} \right]_n$
6FDA-BAAF	Полиимид на основе диангида 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил)пропана и 1,1,1,3,3,3-гексафторбис(<i>n</i> -аминофенил)пропана	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2 \quad \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2 \\ \quad \\ \text{CF}_3 \quad \text{CF}_3 \end{array} \right]_n$
6FDA-P13	Полиимид на основе диангида 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил)пропана и 2,3,5,6-тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамина	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2 \quad \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2 \\ \quad \\ \text{CF}_3 \quad \text{CF}_3 \end{array} \right]_n$

Список полимеров (окончание).

Обозначение	Название	Формула
6FDA-P14	Полиимид на основе диангида 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил)пропана и 2,4,6-триметил- <i>m</i> -фенилендиамина	
6FDA-2	Полиимид на основе диангида 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил)пропана и 2,5-диметил- <i>n</i> -фенилендиамина	
6FDA-1	Полиимид на основе диангида 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил)пропана и метил- <i>n</i> -фенилендиамина	
6FDA-PDA	Полиимид на основе диангида 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил)пропана и <i>n</i> -фенилендиамина	
6FDA-T6	Полиимид на основе диангида 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил)пропана и 4,4''-диамино-3,5,2',5',3'',5''-гексаметилтерфенила	
6FDA-B4	Полиимид на основе диангида 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис(3,4-дикарбокси)пропана и 4,4'-диамино-3,5,3',5'-тетраметилбифенила	
6FDA-MDX	Полиимид на основе диангида 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил)пропана и 4,4'-диамино-3,5-диметил-3',5'-диметилдифенилметана	
DDS	Полиимид на основе диангида 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил)пропана и 4,4'-диаминодифенилсульфона	
KAP	Полиимид пиромеллитового диангида и 4,4'-диаминодифенилоксида	
Hyflon AD80X	Статистический сополимер 80 мол. % 2,2,4-трифтор-5-трифторметокси-1,3-диоксолана и 20 мол. % тетрафторэтилена	
Hyflon AD80X	Статистический сополимер 60 мол. % 2,2,4-трифтор-5-трифторметокси-1,3-диоксолана и 40 мол. % тетрафторэтилена	
Vectra	Сополиэфир <i>n</i> -гидроксибензойной кислоты и 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты	

Литература

1. Я.И.Френкель. *Собрание избранных трудов. Т. 3. Кинетическая теория жидкостей*. Изд-во АН СССР, Москва; Ленинград, 1959
2. M.H.Cohen, D.Turnbull. *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959)
3. D.Turnbull, M.H.Cohen. *J. Chem. Phys.*, **34**, 120 (1961)
4. J.S.Vrentas, J.L.Duda. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol. 5*. Wiley, New York, 1986. P. 36
5. J.L.Duda, J.M.Zelinsky. *Free-Volume Theory in Diffusion in Polymers*. (Ed. P.Neogi). Marcel Dekker, New York, 1996
6. А.А.Аскадский, Ю.И.Матвеев. *Химическое строение и физические свойства полимеров*. Химия, Москва, 1983
7. А.А.Аскадский, В.И.Кондращенко. В кн. *Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень*. Научный мир, Москва, 1999. С. 54
8. A.Bondi. *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Gases*. Wiley, New York, 1968
9. J.Y.Park, D.R.Paul. *J. Membr. Sci.*, **125**, 23 (1997)
10. D.N.Theodorou. In *Molecular Simulations of Sorption and Diffusion in Amorphous Polymers in Diffusion in Polymers*. (Ed. P.Neogi). Marcel Dekker, New York, 1996. P. 67
11. D.N.Theodorou. In *Principles of Molecular Simulation of Gas Transport in Polymers. (Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation)*. (Eds Yu.Yampolskii, I.Pinnau, B.D.Freeman). Wiley, New York, 2006. P. 47
12. *Positron and Positronium Chemistry*. (Eds D.M.Shrader, Y.C.Jean). Elsevier, Amsterdam, 1988
13. R.A.Pethrick. *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 1 (1997)
14. A.Hill. In *High Temperature Properties and Applications of Polymeric Materials. ACS Symposium Series. Vol. 603. American Chemical Society*. (Eds M.R.Tant, J.W.Connell, H.L.N.McManus). Washington, DC, 1995. P. 63
15. J.Bartos. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. (Ed. R.A.Meyers). Wiley, New York, 2000. P. 7968
16. M.Ban, M.Kyoto, A.Uedono, T.Kawano, S.Tanigawa. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34**, 1189 (1996)
17. C.Westlund, M.Eldrup, F.H.J.Maurer. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **143**, 575 (1998)
18. W.Brandt, J.Spirn. *Phys. Rev.*, **142**, 231 (1966)
19. J.Tao. *J. Chem. Phys.*, **56**, 5499 (1972)
20. M.Eldrup, D.Lightbody, J.N.Sherwood. *Chem. Phys.*, **63**, 51 (1981)
21. A.Shimazu, T.Miyazaki, S.Katayama, Y.Ito. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, 308 (2003)
22. P.Kirkegaard, N.J.Pederson, M.Eldrup. *PATFIT-88: A Data Processing System for Positron Annihilation Spectra on Mainframe and Personal Computers*. Risoe-M-2740
23. S.W.Provencher. *CONTIN: Comput. Phys. Commun.*, **27**, 229 (1982)
24. R.B.Gregory. *J. Appl. Phys.*, **70**, 4665 (1991)
25. C.-L.Wang, F.H.J.Maurer. *Macromolecules*, **29**, 8249 (1996)
26. B.Nagasaka, T.Eguchi, H.Nakayama, N.Nakamura, Y.Ito. *Radiat. Phys. Chem.*, **58**, 581 (2000)
27. B.G.Olson, T.Prodpran, A.M.Jamieson, S.Nazarenko. *Polymer*, **43**, 6775 (2002)
28. Y.C.Jean, H.Shi. *J. Non-Cryst. Solids*, **172–174**, 806 (1994)
29. T.Goworek, K.Ciesielski, B.Jasinska, J.Wawzyszek. *Radiat. Phys. Chem.*, **58**, 719 (2000)
30. T.Hsieh, C.Tiu, G.P.Simon. *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2252 (2001)
31. В.П.Шантарович, Ю.П.Ямпольский, Ю.М.Сивергин, О.Б.Саламатина, В.В.Густов, Д.Хофманн. *Хим. физика*, **22**, 87 (2003)
32. J.Liu, Q.Deng, Y.C.Jean. *Macromolecules*, **26**, 7149 (1993)
33. Y.C.Jean, J.-P.Yuan, J.Liu, Q.Deng, H.Yang. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **33**, 2365 (1995)
34. K.Tanaka, K.Okamoto, H.Kita, Y.Ito. *Polym. J. (Tokio)*, **25**, 577 (1993)
35. V.Shantarovich, I.Kevdina, Yu.Yampolskii, A.Aleatiev. *Macromolecules*, **33**, 7453 (2000)
36. A.Shimazu, T.Kanaya, T.Miyazaki, S.Katayama, Y.Ito. *Mater. Sci. Forum*, **445–446**, 249 (2004)
37. K.Okamoto, K.Tanaka, M.Ito, H.Kita, Y.Ito. *Mater. Sci. Forum*, **175–178**, 743 (1995)
38. V.Shantarovich, Z.Azamatova, Yu.Novikov, Yu.Yampolskii. *Macromolecules*, **31**, 3963 (1998)
39. G.Consolati, I.Genco, M.Pegoraro, L.Zanderighi. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34**, 357 (1996)
40. W.J.Davies, R.A.Pethrick. *Eur. Polym. J.*, **30**, 1289 (1994)
41. A.Yu.Aleatiev, Yu.P.Yampolskii, V.P.Shantarovich, S.M.Nemser, N.A.Plate. *J. Membr. Sci.*, **126**, 123 (1997)
42. G.Consolati, R.Rurali, M.Stefanetti. *Chem. Phys.*, **237**, 493 (1998)
43. V.P.Shantarovich, T.Suzuki, C.He, V.A.Davankov, A.V.Pastukhov, M.P.Tsyurupa, K.Kondo, Y.Ito. *Macromolecules*, **35**, 9723 (2002)
44. V.P.Shantarovich, T.Suzuki, C.He, I.B.Kevdina, V.A.Davankov, A.V.Pastukhov, M.P.Tsyurupa. *High Energy Chem.*, **38**, 274 (2004)
45. G.Ferey, C.Mellot-Draznieks, C.Serre, F.Millange, J.Dutour, S.Surble, I.Margiolaki. *Science*, **309**, 2040 (2005)
46. N.B.McKeown, S.Makhseed, K.J.Msayib, L.L.Ooi, M.Helliwell, J.E.Warren. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 7718 (2005)
47. Y.Kobayashi, W.Zheng, E.F.Meyer, J.D.McGervey, A.M.Jamieson, R.Simha. *Macromolecules*, **22**, 2302 (1989)
48. Y.Y.Wang, H.Nakanishi, Y.C.Jean, T.C.Sandreczki. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **28**, 1431 (1990)
49. V.Shantarovich, T.Suzuki, C.He, Y.Ito, Yu.Yampolskii, A.Aleatiev. *Radiat. Phys. Chem.*, **73**, 45 (2005)
50. J.Kristiak, J.Bartos, K.Kristiakova, O.Sausa, P.Bandzuch. *Phys. Rev. B*, **49**, 6601 (1994)
51. H.A.Christov, B.Bolan, A.F.Yee, L.Xie, D.W.Gidley. *Macromolecules*, **29**, 8507 (1996)
52. R.Srithawatpong, Z.L.Peng, B.G.Olson, A.M.Jamieson, R.Simha, J.D.McGervey, T.R.Meier, A.F.Halasa, H.Ishida. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **37**, 2754 (1999)
53. G.Dlubek, K.Saarinen, H.M.Fretwell. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **36**, 1513 (1998)
54. G.Dlubek, V.Bondarenko, J.Pionteck, M.Supej, A.Wutzler, R.Krause-Rehberg. *Polymer*, **44**, 1921 (2003)
55. J.Bohlen, J.Wolff, R.Kirchheim. *Macromolecules*, **32**, 3766 (1999)
56. S.S.Jordan, W.J.Koros. *Macromolecules*, **28**, 2228 (1995)
57. V.P.Shantarovich. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **210**, 357 (1996)
58. V.P.Shantarovich, V.I.Goldanskii. *Hyperfine Interact.*, **116**, 67 (1998)
59. G.Dlubek, J.Stejny, T.Lüpke, D.Bamford, K.Peters, C.Hubner, M.A.Alam, M.J.Hill. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **40**, 65 (2002)
60. A.Aleatiev, Yu.Yampolskii. *J. Membr. Sci.*, **206**, 291 (2002)
61. G.Dlubek, D.Bamford, A.Rodriguez-Gonzalez, S.Bornemann, J.Stejny, B.Schade, M.A.Alam, M.Arnold. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **40**, 434 (2002)
62. G.Dlubek, T.Lüpke, J.Stejny, M.A.Alam, M.Arnold. *Macromolecules*, **33**, 990 (2000)
63. J.L.Keddie, R.A.L.Jones, R.A.Cory. *Europhys. Lett.*, **27**, 59 (1994)
64. J.A.Forrest, K.Dalnoki-Veress, J.R.Stevens, J.R.Dutcher. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 2002 (1996)
65. B.A.Rozenberg, V.I.Irzhak, L.M.Bogdanova. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **80**, 187 (1989)
66. S.M.Shishatskii, Yu.P.Yampolskii, K.-V.Peinemann. *J. Membr. Sci.*, **112**, 275 (1996)
67. А.Л.Вольнский, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **45**, 1209 (2003)
68. D.Schodbauer, G.Kögel, P.Sperr, W.Triftshauser. *Phys. Status Solidi A*, **102**, 549 (1987)
69. Y.C.Jean, H.Cao, G.H.Dai, R.Suzuki, T.Ohdaira, Y.Kobayashi, K.Hirata. *Appl. Surf. Sci.*, **116**, 251 (1997)
70. H.Cao, J.-P.Yuan, R.Zhang, C.S.Sundar, Y.C.Jean, R.Suzuki, T.Ohdaira, B.Nielsen. *Appl. Surf. Sci.*, **149**, 116 (1999)
71. J.Algers. PhD Thesis. Lund University, 2004
72. J.Algers, R.Suzuki, T.Ohdaira, F.H.J.Maurer. *Macromolecules*, **37**, 4201 (2004)
73. J.Algers, R.Suzuki, T.Ohdaira, F.H.J.Maurer. *Polymer*, **45**, 4533 (2004)

74. Ю.П.Ямпольский, Е.Ш.Финкельштейн, К.Л.Маковецкий, И.Я.Островская, Е.Б.Портных, М.Л.Грингольц, Ю.Г.Ишутина, И.Б.Кевдина, В.П.Шантарович. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **38**, 1480 (1996)
75. Yu.P.Yampolskii, E.Sh.Finkelshtein, K.L.Makovetskii, V.I.Bondar, V.P.Shantarovich. *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 349 (1996)
76. K.Tanaka, M.Katsube, K.Okamoto, H.Kita, O.Sueoka, Y.Ito. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1891 (1992)
77. K.Hagiwara, T.Ougizawa, T.Inoue, K.Hirata, Y.Kobayashi. *Radiat. Phys. Chem.*, **58**, 525 (2000)
78. L.Xie, D.W.Gidley, H.A.Hristov, A.F.Yee. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **33**, 77 (1995)
79. Q.Deng, Y.C.Jean. *Macromolecules*, **26**, 30 (1993)
80. H.F.Szocs, O.Sausa, K.Kristiakova, J.Kristiak, M.Klimova. *Eur. Polym. J.*, **31**, 1019 (1995)
81. J.M.Schmidt, F.H.J.Maurer. *Macromolecules*, **33**, 3879 (2000)
82. E.-A.McGonigle, J.J.Liggat, R.A.Pethrick, S.D.Jenkins, J.H.Daly, D.Hayward. *Polymer*, **42**, 2413 (2001)
83. G.Dlubek, T.Lüpke, H.M.Fretwell, M.A.Alam, A.Wutzler, H.-J.Radusch. *Acta Polym.*, **49**, 2326 (1998)
84. А.А.Аскадский, С.А.Тишин, В.В.Казанцева, О.В.Коврига. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **32**, 2437 (1990)
85. K.Okamoto, K.Tanaka, N.Katsube, O.Sueoka, Y.Ito. In *Proceedings of the 9th International Conference on Positron Annihilation. ICPA-9*. Hungary, 1991. D-100
86. V.P.Shantarovich, T.Suzuki, C.He, V.W.Gustov. *Radiat. Phys. Chem.*, **67**, 15 (2003)
87. Y.Hirayama, T.Yoshinaga, Y.Kusuki, K.Ninomiya, T.Sakakibara, T.Tamari. *J. Membr. Sci.*, **111**, 169 (1996)
88. И.Б.Кевдина, Ю.М.Сивергин, В.П.Шантарович. *Химия высоких энергий*, **30**, 145 (1996)
89. Y.Wang, P.T.Inglefield, A.J.Jones. *Polymer*, **43**, 1867 (2002)
90. A.P.M.Kentgens, H.A.van Boxtel, R.J.Verweel, W.S.Veeman. *Macromolecules*, **24**, 3712 (1991)
91. G.J.Kennedy. *Polym. Bull. (Berlin)*, **23**, 605 (1990)
92. D.R.Morgan, E.O.Stejskal, A.L.Andrady. *Macromolecules*, **32**, 1897 (1999)
93. M.Mansfeld, W.S.Veeman. *Chem. Phys. Lett.*, **213**, 153 (1993)
94. S.K.Brownstein, J.E.L.Roovers, D.Worsfold. *Magn. Reson. Chem.*, **26**, 392 (1988)
95. T.Suzuki, H.Yoshimizu, Y.Tsujita. *Desalination*, **148**, 359 (2002)
96. T.T.P.Cheung, P.J.Chu. *J. Phys. Chem.*, **96**, 9551 (1992)
97. T.R.Stengle, K.L.Williamson. *Macromolecules*, **20**, 1428 (1987)
98. J.Demarquay, J.Fraissard. *J. Chem. Phys. Lett.*, **136**, 314 (1987)
99. J.Fraissard, T.Ito. *Zeolites*, **8**, 350 (1988)
100. D.W.Breck. *Zeolite Molecular Sieves*. Wiley, New York, 1974
101. G.Golemme, J.B.Nagy, A.Fonseca, C.Algeri, Yu.Yampolskii. *Polymer*, **44**, 5039 (2003)
102. V.I.Bondar, B.D.Freeman, Yu.P.Yampolskii. *Macromolecules*, **32**, 6163 (1999)
103. Yu.P.Yampolskii, V.G.Berezkin, T.P.Popova, A.P.Korikov, B.D.Freeman, V.I.Bondar, T.C.Merkel. *Polym. Sci. A*, **42**, 679 (2000)
104. T.C.Merkel, L.G.Toy, A.L.Andrady, H.Gracz, E.O.Stejskal. *Macromolecules*, **36**, 353 (2003)
105. М.Б.Давыдова, Ю.П.Ямпольский. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **33**, 574 (1991)
106. G.Golemme, J.B.Nagy, A.Fonseca, C.Algeri. In *Euromembrane 2000. (Abstracts of papers)*. Maale Hachamisha, Israel, 2000. P. 312
107. T.Suzuki, M.Miyauchi, M.Takegawa, H.Yoshimizu, Y.Tsujita, T.Kinoshita. *Macromolecules*, **34**, 3805 (2001)
108. J.H.Simpson, W.Wen, A.A.Jones, J.T.Bendler. *Macromolecules*, **29**, 2138 (1996)
109. B.D.Malhotra, R.A.Pethrick. *Macromolecules*, **16**, 1175 (1983)
110. *Энциклопедия полимеров*. Изд-во Советская энциклопедия, Москва, 1972
111. D.Hofmann, M.Entralgo-Castano, A.Lerbret, M.Heuchel, Yu.Yampolskii. *Macromolecules*, **36**, 8528 (2003)
112. В.В.Тепляков. Дис. д-ра хим. наук. ИНХС РАН, Москва, 1991
113. M.S.Syamala, R.J.Cross, M.Saunders. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6216 (2002)
114. M.Saunders, H.A.Jimenez-Vasquez, J.Cross, S.Mroczkowski, M.L.Gross, D.E.Giblin, P.J.Poreda. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2193 (1994)
115. J.M.Braun, J.E.Guillet. *Adv. Polym. Sci.*, **21**, 107 (1976)
116. А.Е.Нестеров, Ю.С.Липатов. *Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров*. Научова думка, Киев, 1976
117. M.Kawakami, S.Kagawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 75 (1978)
118. D.R.Stull, E.F.Westrum, G.C.Sinke. *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*. Wiley, New York, 1969
119. K.C.B.Dangayach, D.C.Bonner. *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 59 (1980)
120. Yu.P.Yampolskii, N.E.Kaliuzhnyi, S.G.Durgaryan. *Macromolecules*, **19**, 846 (1986)
121. A.Yu.Alentiev, V.P.Shantarovich, T.C.Merkel, V.I.Bondar, B.D.Freeman, Yu.P.Yampolskii. *Macromolecules*, **35**, 9513 (2002)
122. Yu.Yampolskii, S.Durgaryan. In *Chromatography and Thermodynamics. Determination of Physicochemical Parameters*. Institute of Physical Chemistry PAN, Warsaw, 1986. P. 185
123. D.W.Van Krevelen. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure. (3rd Edition)*. Elsevier, Amsterdam, 1990
124. *Gas Encycopaedia. L'Air Liquide*. Elsevier, Amsterdam, 1976
125. R.C.Reid, T.K.Sherwood. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, New York, 1966
126. Yu.P.Yampolskii, S.A.Soloviev, M.L.Gringolts. *Polymer*, **45**, 6945 (2004)
127. C.S.Paik, H.Morawetz. *Macromolecules*, **5**, 171 (1972)
128. J.G.Victor, J.M.Torkelson. *Macromolecules*, **20**, 2241 (1987)
129. J.S.Royal, J.G.Victor, J.M.Torkelson. *Macromolecules*, **25**, 729 (1992)
130. J.S.Royal, J.M.Torkelson. *Macromolecules*, **25**, 4792 (1992)
131. А.М.Вассерман, А.Л.Коварский. *Спиновые зонды и метки в физической химии полимеров*. Наука, Москва, 1986
132. Ю.П.Ямпольский, А.М.Вассерман, А.Л.Коварский, С.Г.Дургарьян, Н.С.Наметкин. *Докл. АН СССР*, **249**, 150 (1979)
133. Yu.P.Yampolskii, M.V.Motyakin, A.M.Wasserman, T.Masuda, M.Teraguchi, V.S.Khotimskii, B.D.Freeman. *Polymer*, **40**, 1745 (1999)
134. A.Kh.Vorobiev, V.S.Gurman, T.A.Klimenko. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 379 (2000)
135. S.V.Paschenko, S.A.Dzuba, A.Kh.Vorobiev, Yu.V.Toropov, Yu.D.Tsvetkov. *J. Chem. Phys.*, **110**, 8150 (1999)
136. Ф.П.Черняковский. *Успехи химии*, **48**, 306 (1979)
137. А.И.Корнилов, А.Н.Щапов, Э.Ф.Олейник, Н.Л.Муравьева, Ф.П.Черняковский. *Докл. АН СССР*, **260**, 124 (1981)
138. Н.И.Муравьева, Ф.П.Черняковский, Ю.П.Ямпольский, С.Г.Дургарьян. *Журн. физ. химии*, **61**, 1894 (1987)
139. Yu.P.Yampolskii, V.P.Shantarovich, F.P.Chernyakovskii, A.I.Kornilov, N.A.Plate. *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 85 (1993)
140. A.A.Stolov, D.I.Kamalova, A.B.Remizov, O.E.Zgadai. *Polymer*, **37**, 3049 (1996)
141. A.A.Stolov, D.I.Kamalova, A.B.Remizov. *Polymer*, **39**, 5711 (1998)
142. Д.И.Камалова, А.А.Столов, С.А.Петрова, А.Б.Ремизов. *Журн. физ. химии*, **74**, 1997 (2000)
143. С.А.Петрова. Дис. канд. хим. наук. КГТУ, Казань, 2002
144. M.L.Greenfield, D.N.Theodorou. *Macromolecules*, **26**, 5461 (1993)
145. V.M.Shah, S.A.Stern, P.J.Ludovice. *Macromolecules*, **22**, 4660 (1989)
146. S.Neyertz, D.Brown. *J. Chem. Phys.*, **115**, 708 (2001)
147. S.Trohalaki, C.C.De Bolt, J.E.Mark, H.L.Frisch. *Macromolecules*, **23**, 813 (1990)
148. I.A.Ronova, E.M.Rozhkov, A.Yu.Alentiev, Yu.P.Yampolskii. *Macromol. Theory Simul.*, **12**, 425 (2003)
149. S.Misra, W.L.Mattice. *Macromolecules*, **26**, 7274 (1993)
150. S.Niemela, J.Leppanen, F.Sundholm. *Polymer*, **37**, 4155 (1996)
151. R.Voorinhtolt, M.T.Kosters, G.Vegeter, G.Vriend, W.G.J.Hol. *J. Mol. Graphics Modell.*, **7**, 243 (1989)
152. T.Zheng, J.R.Fried. *Sep. Sci. Technol.*, **36**, 959 (2001)
153. D.Hofmann, L.Fritz, J.Ulbrich, C.Schepers, M.Böhning. *Macromol. Theory Simul.*, **9**, 293 (2000)
154. H.Sun. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7338 (1998)
155. D.N.Theodorou, U.W.Suter. *Macromolecules*, **18**, 1467 (1985)
156. D.N.Theodorou, U.W.Suter. *Macromolecules*, **19**, 139 (1986)

157. D.Hofmann, M.Heuchel, Yu.Yampolskii, V.Khotimskii. *Macromolecules*, **35**, 2129 (2002)
158. V.E.Raptis, I.G.Economou, D.N.Theodorou, J.Petrou, J.H.Petropoulos. *Macromolecules*, **37**, 1102 (2004)
159. V.S.Khotimskii, V.G.Filippova, I.S.Bryantseva, V.I.Bondar, V.P.Shantarovich, Yu.P.Yampolskii. *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1612 (2000)
160. Y.Ichiraku, S.A.Stern, T.Nakagawa. *J. Membr. Sci.*, **34**, 5 (1987)
161. R.Srinivasan, S.R.Auvil, P.M.Burban. *J. Membr. Sci.*, **86**, 67 (1994)
162. I.Pinnau, L.G.Toy. *J. Membr. Sci.*, **116**, 199 (1996)
163. T.C.Merkel, V.Bondar, K.Nagai, B.D.Freeman. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **38**, 273 (2000)
164. E.Schmidtke, K.Günter-Schade, D.Hofmann, F.Faupel. *J. Mol. Graphics Modell.*, **22**, 309 (2004)
165. C.Nagel, E.Schmidtke, K.Günter-Schade, D.Hofmann, D.Fritsch, T.Strunkus, F.Faupel. *Macromolecules*, **33**, 2242 (2000)
166. K.Ciesielski, A.L.Dawidowicz, T.Goworek, B.Jasinska, B.Wawryszczuk. *J. Chem. Phys. Lett.*, **289**, 41 (1998)
167. H.Schmitz, F.Müller-Plathe. *J. Chem. Phys.*, **112**, 1040 (2000)
168. M.Heuchel, D.Hoffmann, P.Pullumbi. *Macromolecules*, **37**, 201 (2004)
169. X.Y.Wang, K.M.Lee, Y.Lu, M.T.Stone, I.C.Sanchez, B.D.Freeman. *Polymer*, **45**, 3907 (2004)
170. X.Y.Wang, P.J.Veld, Y.Lu, I.C.Sanchez, B.D.Freeman, I.C.Sanchez. *Polymer*, **46**, 9155 (2005)
171. H.F.M.Mohamed, N.S.Abd El-Aziz. *Polymer*, **42**, 8013 (2001)
172. D.Hofmann, L.Fritz, J.Ulbricht, D.Paul. *Comput. Theor. Polym. Sci.*, **10**, 419 (2000)
173. L.Fritz, D.Hofmann. *Polymer*, **38**, 1035 (1997)
174. D.Hofmann, L.Fritz, J.Ulbricht, D.Paul. *Polymer*, **38**, 6145 (1997)
175. E.Tocci, D.Hofmann, D.Paul, N.Russo, E.Drioli. *Polymer*, **42**, 521 (2001)

METHODS OF INVESTIGATION OF THE FREE VOLUME IN POLYMERS

Yu.P.Yampolskii

*A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
29, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)230–2224*

Experimental probe (positron annihilation lifetime spectroscopy, ^{129}Xe NMR, and reverse phase gas chromatography) and theoretical (computer simulation) methods for investigation of the free volume in polymers are considered. Various definitions of the free volume and other related terms are given. The physical principles that underlie particular probe methods are discussed, and the scope and limitations of each method are considered. A systematic comparison of the dimensions of free volume elements in polymers found by various methods is carried out.

Bibliography — 175 references.

Received 7th February 2006